

Eisensilylamide, -alkoxide und  
-oberflächenverbindungen auf Silicagel

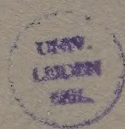
Darstellung, Struktur und Reaktivität

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Hans-Jürgen Nantke  
aus Berlin

1983







# Eisensilylamide, -alkoxide und -oberflächenverbindungen auf Silicagel

Darstellung, Struktur und Reaktivität

## INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
**Hans-Jürgen Nantke**  
aus Berlin

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. B. Horvath
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

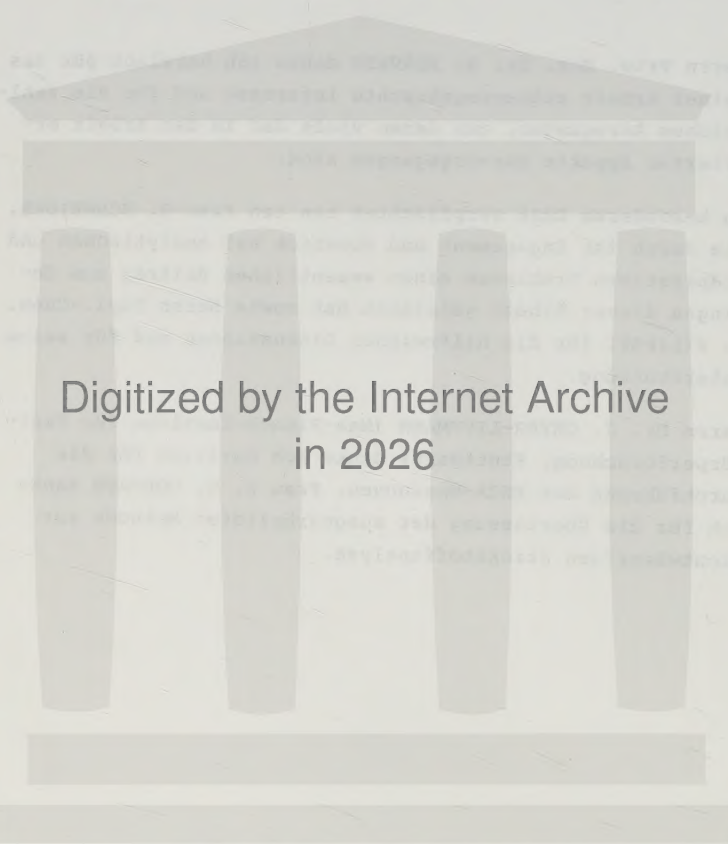
Tag der mündlichen Prüfung: 31. 8. 1983

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. B. HORVATH am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. B. HORVATH danke ich herzlich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für die zahlreichen Anregungen, aus denen viele der in der Arbeit erörterten Aspekte hervorgegangen sind.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Frau B. SCHNEIDER, die durch ihr Engagement und Geschick bei analytischen und präparativen Problemen einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet hat sowie Herrn Dipl.-Chem. D. FILIPSKI für die hilfreichen Diskussionen und für seine Unterstützung.

Herrn Dr. J. GEYER-LIPPMANN (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) danke ich herzlich für die Durchführung der ESCA-Messungen. Frau E. G. HORVATH danke ich für die Überlassung der ausgearbeiteten Methode zur nichtwässrigen Stickstoffanalyse.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## Inhalt

|         |                                                  |    |
|---------|--------------------------------------------------|----|
| 1       | Einführung                                       | 9  |
| 2       | Problemstellung und Definitionen                 | 10 |
| 3       | Untersuchungsmethoden                            | 14 |
| 3.1     | Einleitung                                       | 14 |
| 3.2     | Analytik                                         | 14 |
| 3.2.1   | Eisen                                            | 14 |
| 3.2.2   | Stickstoff                                       | 15 |
| 3.3     | Reflexspektren                                   | 16 |
| 3.3.1   | Allgemeines                                      | 16 |
| 3.3.2   | Eisen-II-Spektren                                | 20 |
| 3.3.3   | Eisen-III-Spektren                               | 21 |
| 3.4     | ESCA-Untersuchungen                              | 22 |
| 3.5     | Oberflächenbestimmungen                          | 27 |
| 3.6     | Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung | 28 |
| 4       | Eisensilylamide                                  | 29 |
| 4.1     | Allgemeines                                      | 29 |
| 4.2     | Eisen-II-hexamethyldisilazan                     | 32 |
| 4.3     | Eisen-III-hexamethyldisilazan                    | 42 |
| 5       | Eisenalkoxide                                    | 46 |
| 5.1     | Eisen-II-alkoxide                                | 46 |
| 5.1.1   | Darstellung                                      | 46 |
| 5.1.2   | Interpretation der Reflexspektren                | 51 |
| 5.2     | Eisen-III-alkoxide                               | 61 |
| 5.2.1   | Darstellung                                      | 61 |
| 5.2.2   | Struktur und Reflexspektren                      | 68 |
| 6       | Eisenoberflächenverbindungen                     | 74 |
| 6.1     | Einführung und Literaturübersicht                | 74 |
| 6.2     | Dotierungen mit Eisenchloriden                   | 75 |
| 6.2.1   | Dotierungsmethoden                               | 75 |
| 6.2.2   | Aktivierungen                                    | 79 |
| 6.2.2.1 | Allgemeines                                      | 79 |
| 6.2.2.2 | Aktivierungen in Argon                           | 80 |

|          |                                                                           |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.2.3  | Variation der Aktivierungsparameter                                       | 90  |
| 6.2.2.4  | Variation der Eisenkonzentration                                          | 94  |
| 6.2.2.5  | Veränderung der Fe <sup>III</sup> -Dotierungen am Licht                   | 97  |
| 6.2.3    | Reflexspektren                                                            | 99  |
| 6.2.4    | ESCA-Untersuchungen                                                       | 101 |
| 6.2.5    | Reaktionen mit Liganden                                                   | 104 |
| 6.2.5.1  | Einführung                                                                | 104 |
| 6.2.5.2  | Kohlenmonoxid                                                             | 106 |
| 6.2.5.3  | Sauerstoff                                                                | 107 |
| 6.2.5.4  | Wasser                                                                    | 111 |
| 6.2.5.5  | Luft                                                                      | 112 |
| 6.2.5.6  | Ammoniak                                                                  | 112 |
| 6.2.5.7  | Stickstoffmonoxid                                                         | 113 |
| 6.2.5.8  | Stickstoffdioxid                                                          | 115 |
| 6.2.5.9  | Ethylen                                                                   | 117 |
| 6.2.5.10 | Pyridin                                                                   | 118 |
| 6.2.5.11 | Wasserstoff/Stickstoff/Kohlendioxid                                       | 118 |
| 6.2.5.12 | Weitergehende Versuche                                                    | 118 |
| 6.3      | Dotierung mit Eisen-III-nitrat                                            | 119 |
| 6.4      | "in situ" Dotierung                                                       | 121 |
| 6.5      | Optimierte Eisen-II-oberflächenverbindungen aus anorganischen Dotierungen | 122 |
| 6.6      | Dotierungen mit Eisensilylamiden                                          | 123 |
| 6.6.1    | Allgemeines                                                               | 123 |
| 6.6.2    | Thermische Vorbehandlung des Trägers                                      | 125 |
| 6.6.3    | Dotierungen                                                               | 127 |
| 6.6.4    | Fe(HMDS) <sub>3</sub>                                                     | 128 |
| 6.6.4.1  | Variation der Trägervorbehandlung                                         | 128 |
| 6.6.4.2  | Variation der Eisenkonzentration                                          | 138 |
| 6.6.4.3  | Variation des Aktivierungsgases                                           | 138 |
| 6.6.4.4  | Hydrolyse der Fe(HMDS) <sub>3</sub> Dotierung                             | 139 |
| 6.6.4.5  | Reaktionen mit Liganden                                                   | 141 |
| 6.6.4.6  | ESCA-Untersuchungen                                                       | 145 |
| 6.6.5    | Fe(HMDS) <sub>2</sub>                                                     | 150 |
| 6.6.5.1  | Variation der Trägervorbehandlung                                         | 150 |

|         |                                                                         |     |
|---------|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.6.5.2 | Variation der Eisenkonzentration                                        | 155 |
| 6.6.5.3 | Variation des Aktivierungsgases                                         | 157 |
| 6.6.5.4 | Hydrolyse der $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ Dotierung                      | 157 |
| 6.6.5.5 | Reaktionen mit Liganden                                                 | 160 |
| 6.6.5.6 | ESCA-Untersuchungen                                                     | 160 |
| 6.7     | Dotierungen mit Eisenalkoxiden                                          | 164 |
| 6.7.1   | Allgemeines                                                             | 164 |
| 6.7.2   | $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$                            | 164 |
| 6.7.3   | $\text{Fe}(\text{O}-\text{Di-t-butylphenyl})_2$                         | 166 |
| 6.8     | Eisen-II-Oberflächenverbindungen aus metall-<br>organischen Dotierungen | 168 |
| 7       | Versuche mit Gasgemischen über $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$     | 169 |
| 7.1     | Allgemeines                                                             | 169 |
| 7.2     | Stickstoff und Wasserstoff                                              | 169 |
| 7.3     | Wasserstoff und Kohlenmonoxid                                           | 170 |
| 7.4     | Ethylen und Sauerstoff                                                  | 170 |
| 7.5     | Stickstoff und Sauerstoff                                               | 171 |
| 7.6     | Ammoniak und Sauerstoff                                                 | 172 |
| 7.7     | Ammoniak und Kohlenmonoxid                                              | 173 |
| 8       | Zusammenfassung                                                         | 175 |
| 8.1     | Silylamide                                                              | 175 |
| 8.2     | Eisenalkoxide                                                           | 176 |
| 8.3     | Oberflächenverbindungen                                                 | 177 |
| 8.3.1   | anorganisches System                                                    | 177 |
| 8.3.2   | metallorganisches System                                                | 178 |
| 8.3.2.1 | $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$                                              | 179 |
| 8.3.2.2 | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$                                              | 180 |
| 8.3.2.3 | Alkoxide                                                                | 181 |
| 8.3.3   | Reflexspektren                                                          | 182 |
| 8.3.4   | ESCA-Untersuchungen                                                     | 182 |
| 8.3.5   | Reaktionen mit Liganden                                                 | 182 |
| 8.3.6   | Versuche mit Gasgemischen, katalytische Hinweise                        | 183 |

|         |                                                                     |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 9       | Experimenteller Teil                                                | 185 |
| 9.1     | Reinigungsoperationen                                               | 185 |
| 9.1.1   | Reinigung der Gase                                                  | 185 |
| 9.1.2   | Reinigung der Lösungsmittel und Reagenzien                          | 185 |
| 9.1.3   | Reinigung des Silicagels                                            | 186 |
| 9.2     | Ausgangsverbindungen                                                | 187 |
| 9.2.1   | Wässrige Eisenverbindungen                                          | 187 |
| 9.2.2   | Nichtwässrige Eisenchloride                                         | 187 |
| 9.2.2.1 | $\text{FeCl}_2$                                                     | 187 |
| 9.2.2.2 | $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$                            | 187 |
| 9.2.2.3 | $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{NMe}_3)_{1,5}$                          | 188 |
| 9.2.2.4 | $\text{FeCl}_3$                                                     | 188 |
| 9.2.3   | Lithiumhexamethyldisilazan                                          | 189 |
| 9.2.3.1 | $\text{LiHMDS}$                                                     | 189 |
| 9.2.3.2 | $\text{LiHMDS} \cdot \text{THF}$                                    | 189 |
| 9.2.3.3 | $\text{LiHMDS}$ "in situ"                                           | 189 |
| 9.3     | Eisen-II-hexamethyldisilazan                                        | 189 |
| 9.3.1   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$                                          | 189 |
| 9.3.2   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ , lösungsmittelfreie Darstellung         | 190 |
| 9.3.3   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ , Darstellung in THF    | 190 |
| 9.3.4   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ , Darstellung in Benzol | 191 |
| 9.3.5   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{THF})_{0,5}$                 | 191 |
| 9.3.6   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{Py})_{0,5}$                  | 192 |
| 9.3.7   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$                          | 192 |
| 9.3.8   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{t-BuCN})_{1,5}$              | 193 |
| 9.3.9   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$   | 193 |
| 9.4     | Eisen-III-hexamethyldisilazan                                       | 194 |
| 9.4.1   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ , Darstellung in Benzol                  | 194 |
| 9.4.2   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ , lösungsmittelfreie Darstellung         | 194 |
| 9.5     | Eisen-II-alkoxide                                                   | 195 |
| 9.6     | Eisen-III-alkoxide                                                  | 195 |
| 9.6.1   | Generelle Verfahren                                                 | 195 |
| 9.6.2   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ und Salicylaldehyd                       | 200 |
| 9.7     | Dotierungen                                                         | 200 |
| 9.7.1   | Dotierungsmethode A                                                 | 200 |

|          |                                                  |     |
|----------|--------------------------------------------------|-----|
| 9.7.2    | Dotierungsmethode B                              | 200 |
| 9.7.3    | Dotierungsmethode C                              | 201 |
| 9.7.4    | "in situ" Dotierung                              | 201 |
| 9.7.5    | Metallorganische Dotierung                       | 201 |
| 9.7.6    | Silylierung von Silicagel                        | 201 |
| 9.7.7    | Hydrolyse der metallorganischen Dotierungen      | 202 |
| 9.8      | Aktivierungen                                    | 202 |
| 9.9      | Umsetzung mit Liganden                           | 202 |
| 9.10     | Umsetzung mit Gasgemischen                       | 203 |
| 9.11     | Analytik                                         | 204 |
| 9.11.1   | Eisen                                            | 204 |
| 9.11.2   | Stickstoff                                       | 204 |
| 9.11.2.1 | nach Kjeldahl                                    | 204 |
| 9.11.2.2 | durch Umsetzung mit Eisessig                     | 205 |
| 9.11.3   | Mikroanalysen                                    | 205 |
| 9.12     | Reflexspektren                                   | 205 |
| 9.13     | ESCA-Untersuchungen                              | 206 |
| 9.14     | Oberflächenbestimmungen                          | 206 |
| 9.15     | Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung | 206 |
| 10       | Literatur                                        | 207 |
| 11       | Anhang                                           | 217 |

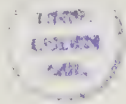


## 1 Einführung

"Was ist ein Katalysator?" - Diese Frage ist durch Definitionen relativ leicht und schnell zu beantworten. "Was macht eine Substanz zu einem Katalysator und wie stellt man sie optimal her?" - Dies ist, wenn überhaupt, sehr viel schwieriger zu erklären, obwohl gerade damit der wesentliche und interessante Teil des Problems angesprochen ist.

In den fünfziger Jahren wurde mit dem System  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  der Standard Oil of Indiana [1-7] erstmalig ein Katalysator zur Ethylenpolymerisation beschrieben, in dem ein Übergangsmetall auf einem oxidischen Träger in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt. Kurz darauf wurde mit dem Ethylenpolymerisationskatalysator  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$  der Phillips Petroleum Co. [8,9], der zu einem technisch sehr wichtigen Prozeß weiter entwickelt wurde, ein weiterer Vertreter dieser Gruppe entdeckt. In diesem wohl am besten untersuchten System konnte die Polymerisationsaktivität mit dem analytischen  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Anteil und damit mit einer koordinativ ungesättigten Verbindung korreliert werden [10-19]. Allerdings sind auch diese Ergebnisse - und das zeigt die Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieser Systeme auf - in letzter Zeit wieder umstritten [20-24].

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetall und Träger wurden - speziell auch in den Arbeitsgruppen KRAUSS und HORVATH - weitere Systeme mit unterschiedlichen Ansätzen untersucht, so z.B. Titan [25], Vanadium [26], Mangan [27], Kobalt [28] und Kupfer [29,30]. Die mit dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse von Eisenoberflächenverbindungen auf Silicagel sollen sowohl zur Komplettierung dieser Untersuchungen beitragen, als auch einen ersten Eindruck von den potentiellen Möglichkeiten dieses Systems in katalytischer Hinsicht geben.



## 2 Problemstellung und Definitionen

Eisen und Eisenverbindungen werden industriell in vielen Prozessen sowohl als reine Substanzen als auch trägergebunden als Katalysatoren eingesetzt.

Die bekanntesten Beispiele sind das in letzter Zeit wieder verstärkt untersuchte FISCHER-TROPSCH-Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen [31-38] und das heute noch weltweit angewandte HABER-BOSCH-Verfahren zur Ammoniaksynthese [39-41].

Darüberhinaus können Eisenverbindungen auch zu katalytischen Reinigungsoperationen von Gasgemischen benutzt werden, z.B. zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdgas [42] oder zur Endgiftung von Abgasen [43].

Wegen der potentiellen katalytischen Eigenschaften und im Hinblick auf die bereits in der Einführung zitierten Übergangsmetalle auf Silicagel, die als Oberflächenverbindungen charakterisiert sind, hat die Untersuchung des Eisensystems auf Silicagel im niedrigen Konzentrationsbereich (d.h. mit einer weniger als monomolekularen Belegung der Trägeroberfläche) neben dem "akademischen Aspekt" auch eine anwendungsorientierte Bedeutung.

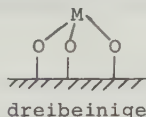
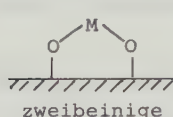
Im Gegensatz zu Trägerdispersionen, in denen das Metall nur physisorbiert auf der Oberfläche vorliegt, ist das Metall in Oberflächenverbindungen durch mindestens eine — Si-O-M Einheit chemisch gebunden:



Diese Oberflächenstruktur kann auch durch die Reaktion metallorganischer Verbindungen, z.B. der Hexamethyldisilazanderivate, mit Siloxanbrücken auf der Oberfläche dargestellt werden [26], z.B.

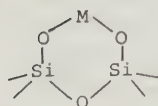


Aus Gründen einer einfachen und präzisen Darstellungsweise wird diese chemische Bindung als "Beinigkeit", die oben beschriebenen Spezies also als "einbeinige" Oberflächenverbindung bezeichnet. Nach den Reaktionsmöglichkeiten und der Stabilität des Systems sind auch zweibeinige und dreibeinige Oberflächenverbindungen möglich<sup>a)</sup>:

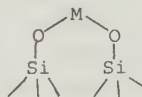


Oberflächenverbindungen

a) Äquivalente Schreibweisen für die Bezeichnung der Oberflächenverbindungen sind auch



und



Diese Bindung an den Träger muß nicht notwendigerweise einen streng kovalenten Charakter haben, sondern wird am besten als Resonanzhybrid einer kovalenten und einer ionischen Grenzstruktur verstanden, z.B. für eine zweibeinige Oberflächenverbindung:



Das System Eisen/Silicagel sollte auf die Bildung von diesen Oberflächenstrukturen hin untersucht werden. Neben der allgemeinen Charakterisierung der Spezies sollte wegen des leichten Übergangs zwischen den Oxidationsstufen II und III insbesondere überprüft werden, ob zwei Reihen von Oberflächenverbindungen (zweibeinige und dreibeinige) möglich sind.

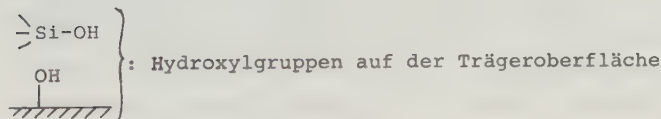
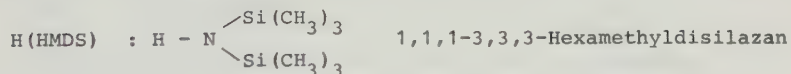
Die Darstellung und Charakterisierung analytisch reiner Eisenoberflächenverbindungen in einem Konzentrationsbereich mit einer weniger als monomolekularen Belegung der Trägeroberfläche war deshalb das Hauptziel der Untersuchungen. Zu diesem Zweck mußten zuverlässige analytische Methoden zur Bestimmung der Oxidationsstufe des Eisens auf der Trägeroberfläche entwickelt werden.

Als Ausgangssubstanzen (Dotierungsverbindungen) sollten nicht nur anorganische sondern auch metallorganische Eisenverbindungen (Eisensilylamide und Eisenalkoxide) verwendet werden, die zum größten Teil für diese Versuche neu synthetisiert und charakterisiert werden mußten. Die Silylamide eröffnen zur Darstellung der Oberflächenverbindungen einen neuen Weg, da die Reaktionen mit der Trägeroberfläche unter milderen Bedingungen (Temperatur) und strukturell eindeutiger ablaufen als bei anorganischen Dotierungsverbindungen. Darüberhinaus sollten Zwischenprodukte bei der Oberflächenverbindungsbildung (z.B. einbeinige Oberflächenverbindungen

bei der Bildung einer zweibeinigen Oberflächenverbindung) isoliert werden können, die aus anorganischen Dotierungen in der Regel nicht leicht zugänglich sind.

Die Bildung der Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von den Darstellungsverfahren wie Dotierungsbedingungen, Eisenkonzentration, Aktivierungsmedium, Aktivierungstemperatur und -zeit sowie speziell für metallorganische Dotierungen die thermische Vorbehandlung des Trägers sollten untersucht werden. Durch Versuche mit Gasmischungen über den Eisenoberflächenverbindungen sollten erste Eindrücke von den katalytischen Möglichkeiten des Systems gewonnen werden.

Neben den beschriebenen Definitionen werden im folgenden durchgängig verschiedene Abkürzungen benutzt:



THF : Tetrahydrofuran

Py : Pyridin

t-BuCN : t-Butylcyanid

NMe<sub>3</sub> : Trimethylamin

BE : Bindungsenergie

1 kK : 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (Wellenzahl)

eV : Elektronenvolt

### 3                    Untersuchungsmethoden

#### 3.1                Einleitung

Wegen der statistischen Anordnung der reaktiven Partner auf der Oberfläche entstehen bei der Bildung der Oberflächenverbindung im allgemeinen zwar sehr ähnliche, aber nicht streng identische Spezies. Die Ergebnisse einer einzelnen Untersuchungsmethode können daher verschiedene Interpretationen zulassen.

Zur Charakterisierung der Oberflächenverbindungen sind eine Reihe verschiedener Untersuchungsmethoden eingesetzt worden, die unterschiedliche Informationen über die vorliegenden Spezies zugänglich und in ihrer Kombination Schlüsse auf die Strukturen möglich machen.

#### 3.2                Analytik

##### 3.2.1            Eisen

Eisen mußte in den Oxidationsstufen II und III sowohl auf der Silicageloberfläche als auch in den trägerfreien (metallorganischen) Substanzen unter sauerstofffreien Bedingungen bestimmt werden. Trotz der stark unterschiedlichen Systeme (Oberflächenverbindungen - reine Substanzen) konnten zwei Methoden gefunden werden, die den Anforderungen gerecht werden.

Die Bestimmung der Oxidationsstufe II ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen und  $\text{FeO}$ ) erfolgt nach Hydrolyse in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  potentiometrisch mit Kaliumdichromatlösung:



Ebenfalls nach Hydrolyse in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  wird die Oxidationsstufe III ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) durch Titration mit Titantrichloridlösung bestimmt [44]:



Auch hierbei erfolgt die Endpunktbestimmung potentiometrisch.

Mit der gleichen Methode kann - nach Aufoxidation des Eisens mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und gegebenenfalls Auflösen des Trägers in  $\text{NaOH}$  - die Gesamteisenmenge bestimmt werden. Mit diesem Verfahren (Auflösen des Trägers) wird auch elementares Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) erfaßt, das sonst auf der Trägeroberfläche nicht titrimetrisch bestimmt werden kann.

### 3.2.2 Stickstoff

Stickstoffbestimmungen wurden sowohl nach der bekannten Kjeldahlmethode als auch mit einem nichtwässrigen Verfahren, mit dessen Hilfe auch schwer zu bestimmende Stickstoffwerte erfaßt werden können [45,46], durchgeführt. Dabei reagiert die stickstoffhaltige Base mit einer entsprechenden Menge Eisessig und das entstehende Acetat anion wird mit wasserfreier Perchlorsäurelösung titriert:



Die Endpunktbestimmung erfolgt potentiometrisch.

### 3.3 Reflexspektren

#### 3.3.1 Allgemeines

Die Reflexionsspektroskopie ist für die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen eine wesentliche Methode zur Strukturbestimmung bzw. zum Nachweis von Strukturveränderungen, da einerseits kristalline Bereiche auf der Trägoberfläche allenfalls einig Å<sup>2</sup> groß sind, andererseits die trägerfreien metallorganischen Verbindungen so sauerstoff/feuchtigkeitsempfindlich sind, daß eine zerstörungsfreie Präparation für eine Röntgenstrukturanalyse in der Regel nicht möglich ist.

Durch Zuordnung der d-d-Übergänge insbesondere in Reihen mit sterisch geringen schrittweisen Veränderungen können Strukturen jedoch wahrscheinlich gemacht werden.

Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemperatur in diffuser Reflexion aufgenommen. Dabei wird zunächst das "relative diffuse Reflexionsvermögen"  $R'_{\infty}$  als Funktion der Wellenlänge ermittelt mit

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty} \text{ Probe}}{R_{\infty} \text{ Standard}}$$

$R$  ist das Reflexionsvermögen bei unendlicher Schichtdicke. Die Kubelka-Munk-Funktion

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2 R'_{\infty}} = \frac{k}{S}$$

gibt den Zusammenhang zwischen  $R'_{\infty}$  und dem (relativen) Absorptionskoeffizienten  $k$  an [47]. Die Größe  $F(R'_{\infty})$  entspricht somit der Extinktion bei Durchsichtsmessungen, hängt jedoch zusätzlich von dem ebenfalls wellenzahlabhängigen Streukoeffizienten  $S = \tilde{\nu}^{\alpha}$  ab, wobei  $\alpha$  ein die Korngröße beschreibender Parameter ist. Mit wachsendem Teilchendurchmesser geht

$\alpha$  gegen Null. Für das in dieser Arbeit verwendete Trägermaterial Silicagel "Merck 7733" ist  $\alpha \approx 1$  [48], was zur Folge hat, daß in den Spektren die relative Intensität der Absorptionsbanden mit ansteigender Wellenzahl abnimmt. Da die verwendeten geringen Metallkonzentrationen keinen Einfluß auf das Streuverhalten des Trägermaterials haben, kann der Streukoeffizient des Trägers auch auf die Proben angewendet werden [49].

Die Spektren wurden im Bereich von 4 bis 25 kK aufgenommen. Daneben treten im NIR neben dem energieärmsten d-d-Übergang des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Ober- und Kombinationsschwingungen von H-Valenzschwingungen auf, die auf die großen Schwingungsamplituden und die daraus resultierende Anharmonizität dieser Schwingung zurückzuführen sind [50]. Ihre Lage läßt sich aus der Frequenz  $\nu_0$  der Grundschiwingung, der Schwingungsquantenzahl  $n$  und der Anharmonizitätskonstante  $x$  ( $x = 0,01$  bis  $0,05$  für CH-Valenzschwingungen [51]) berechnen:  $\nu_n = n \cdot \nu_0 [1 - (n+1)x]$ .

Abweichungen von der berechneten Frequenz treten durch Resonanz von Ober- und Deformationsschwingungen auf.

Die verschiedenen in dieser Arbeit behandelten Verbindungstypen erfordern die Berücksichtigung unterschiedlicher Grundschiwingungen:

- (i) bei Silylamiden und Alkoxiden CH-Valenz- und Deformationsschwingungen sowie CO-Valenzschwingungen, s. Tabelle 1;
- (ii) bei Oberflächenverbindungen aus dem wässrigen Medium neben den OH-Valenz- und Deformationsschwingungen des Trägers OH-Deformationsschwingungen von physisorbierendem Wasser [52], s. Tabelle 2;
- (iii) bei Oberflächenverbindungen von metallorganischen Dotierungen neben den Trägerschwingungen wie unter (ii) CH-Valenz- und Deformationsschwingungen (von  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ )

sowie NH-Valenzschwingungen (freigesetztes H(HMDS)  
bei der Oberflächenreaktion), s. Tabelle 2

Tabelle 1: Zuordnung der CH-Kombinations- und Oberschwingungen  
bei Silylamiden und Alkoxiden

| Wellenzahl [kK] | Intensität <sup>a)</sup> | Zuordnung <sup>b)</sup> |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|
| 4,05            | s                        | 2,97 + 1,04             |
| 4,2             | s                        | 2,97 + 1,26             |
| 4,3             | s                        | 2,88 + 1,46             |
| 4,4             | s                        | 2,97 + 1,46             |
| 5,1             | w                        | 2 x 1,04 + 2,97         |
| 5,1             | w                        | 2 x 1,18 + 2,70         |
| 5,4             | w                        | 2 x 2,70                |
| 5,7             | m                        | 2,97 + 2,70             |
| 5,9             | m                        | 2 x 2,97                |
| 6,5             | w                        | 3 x 1,18 + 2,97         |
| 7,2             | w                        | 2 x 2,88 + 1,46         |
| 7,2             | m                        | 2 x 2,97 + 1,26         |
| 8,4             | w                        | 2 x 2,88 + 2,70         |

a) s: strong, m: medium, w: weak

b) verwendete Grundschwingungen:

|                  |                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------|
| 2,97; 2,88; 2,70 | CH-Valenzschwingungen                                     |
| 1,46             | CH-Reformationsschwingung                                 |
| 1,26; 1,18       | CH-Deformationsschwingungen in $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,04             | CO-Deformationsschwingung                                 |

Tabelle 2: Zuordnung der CH-, OH- und NH-Kombinations- und Oberschwingungen bei Oberflächenverbindungen

| Wellenzahl<br>[kK] | Intensität <sup>a)</sup> | Zuordnung <sup>b)</sup> |
|--------------------|--------------------------|-------------------------|
| 4,2 <sup>c</sup>   | w                        | 2,97 + 1,26             |
| 4,4 <sup>c</sup>   | w                        | 2,97 + 1,46             |
| 4,5                | s                        | 3,7 + 0,87              |
| 4,9 <sup>c)</sup>  | s                        | 3 x 1,63                |
| 5,0 <sup>d)</sup>  | m                        | 3 x 1,65                |
| 5,4                | w                        | 3,7 + 2 x 0,87          |
| 5,7                | w                        | 2,97 + 2,70             |
| 5,9 <sup>c)</sup>  | w                        | 2 x 2,97                |
| 6,6 <sup>c)</sup>  | w                        | 2 x 3,3                 |
| 7,3                | s                        | 2 x 3,7                 |

a) s: strong, m: medium, w: weak

b) verwendete Grundschnvingungen

|            |                                                         |
|------------|---------------------------------------------------------|
| 2,97; 2,70 | CH-Valenzschwingungen                                   |
| 1,46       | CH-Deformationsschwingung                               |
| 1,26       | CH-Deformationsschwingung                               |
| 3,3        | NH-Valenzschwingung                                     |
| 1,65       | NH-Deformationsschwingung                               |
| 3,7        | OH-Valenzschwingung                                     |
| 0,87       | Si-OH-Deformationsschwingung                            |
| 1,63       | OH-Deformationsschwingung von<br>physisorbiertem Wasser |

c) nur in wässrigen Dotierungen

d) nur in metallorganischen Dotierungen

### 3.3.2 Fe<sup>II</sup>-Spektren

Die aufgenommenen Reflexspektren zeigen die Maxima im Bereich von  $\sim 10$  kK, so daß von einer prinzipiell oktaedrischen Symmetrie ( $O_h$ ) und high-spin-Verteilung der Verbindungen ausgegangen werden kann. Für tetraedrische Fe<sup>II</sup>-Komplexe liegt die Ligandenfeldaufspaltung typischerweise im Bereich von 3-5 kK [53,54], für low-spin-Komplexe liegt der erste spin-erlaubte Übergang oberhalb 20 kK [55].

Im oktaedrischen Ligandenfeld spaltet der  $^5D$ -Term des freien Ions in  $^5T_2$  und  $^5E$  auf. Da  $^5E$  der einzige Quintett-Term im angeregten Zustand ist, sollte ein Übergang beobachtet werden. Normalerweise wird jedoch eine Aufspaltung der Bande beobachtet, die zu groß ist, um durch Spin-Bahn-Wechselwirkung verursacht zu sein [56].

Für diese Aufspaltung existieren in der Literatur verschiedene Erklärungen:

- (i) COTTON und MEYERS [56] führen die Aufspaltung auf einen Jahn-Teller-Effekt im angeregten Zustand zurück. Danach sollten zwei Banden zu beobachten sein. Theoretische Abschätzungen zur Größe dieses Effektes unter Einschluß vieler Vereinfachungen führen zu Werten von ungefähr 1,8 kK [57].
- (ii) GOODGAME et al. [58,59] untersuchten Komplexe von Fe<sup>II</sup> sowohl mit sechs gleichen als auch mit unterschiedlichen Liganden und fanden heraus, daß die auftretende Aufspaltung ebenso gut mit einer tetragonalen Verzerrung erklärt werden kann. Dabei spaltet  $^5E$  in  $^5B_1$  und  $^5A_1$  und  $^5T_2$  in  $^5B_2$  und  $^5E$  auf. Es sollten somit drei Übergänge zu beobachten sein:



Der energieniedrigste Übergang ( $^5E \rightarrow ^5B_2$ ) liegt jedoch im IR und wird nicht beobachtet.

- (iii) WINTER [60] macht beide Effekte für die Aufspaltung verantwortlich; wenn  $\text{Fe}^{\text{II}}$  von sechs identischen Liganden umgeben ist findet er einen temperaturabhängigen Jahn-Teller-Effekt, im anderen Fall stellt er nur eine schwächere Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung fest und führt diese auf eine tetragonale Verzerrung zurück.

Allerdings geht WINTER wie auch schon COTTON und MEYERS im Fall des Mohr'schen Salzes  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in dem das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion von sechs identischen Liganden umgeben ist, von einer statischen Verzerrung des Oktaeders aus [61,62].

### 3.3.3 $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spektren

In einem high-spin  $d^5$ -System sind alle d-d-Übergänge spinverboten, so daß ausgeprägte Banden im NIR/VIS-Bereich nicht zu erwarten sind. Darüberhinaus weisen viele  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen im nahen UV-Bereich ausgeprägte charge-transfer Banden mit Ausläufern bis in den sichtbaren Bereich auf, die unter Umständen die schwachen Banden der spinverbotenen Übergänge (in Quartett- und niedrigliegende Dublett-Zustände) überdecken. Darauf wird bei den einzelnen Verbindungen gesondert eingegangen.

### 3.4 ESCA-Untersuchungen<sup>a)</sup>

Bei der ESCA-Spektroskopie werden kernnahe Elektronen durch Anregung mit Röntgenstrahlung aus dem untersuchten Atom emittiert und ihre kinetische Energie gemessen [63].

Die Beziehung

$$W = h \cdot \nu - BE - \phi_{Sp}$$

mit  $W$  = kinetische Energie des emittierten Elektrons

$h \cdot \nu$  = Anregungsenergie

$BE$  = Bindungsenergie des emittierten Elektrons

$\phi_{Sp}$  = Arbeitsfunktion des Spektrometers

erlaubt die Berechnung der Bindungsenergie ( $BE$ ) des Elektrons.

An verschiedenen Übergangsmetall/Silicagel-Systemen [64-68] konnte gezeigt werden, daß die Bindungsenergieverschiebung des Metall  $2p^{3/2}$ -Niveaus ein empfindlicher Indikator für Metall-Silicagel-Wechselwirkungen ist: jede an das Metall chemisch gebundene Si-O-Einheit übt einen starken (je nach Metall zwischen 0,7 und 1,2 eV) und nahezu additiven elektronenziehenden Effekt aus und führt zu einer Erhöhung des  $2p^{3/2}$ -Bindungsenergiewertes.

---

<sup>a)</sup> Da seit 1980 der Arbeitsgruppe Horvath keine ausreichende ESCA-Meßzeit mehr zur Verfügung stand, war es nicht möglich, die ESCA-Untersuchungen im wünschenswerten Umfang durchzuführen. Daß das Minimum an notwendigen Meßwerten trotzdem erstellt werden konnte, ist dem persönlichen Engagement von Herrn Dr. J. GEYER-LIPPMANN (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) zu verdanken.

Durch einen Vergleich verschiedener, systematisch variiertter Oberflächenspezies (insbesondere auch aus metallorganischen Dotierungen) sind somit Informationen über die Strukturen der Verbindungen zu erhalten.

Ein grundlegendes Problem bei der Betrachtung der BE-Werte stellt die Wahl des Ausgangspunktes dar, mit anderen Worten: Welche Verbindung kann als Standard, quasi als "null-beinige Oberflächenverbindung", dienen?

Eine einfache Dispersion der Dotierungsverbindung auf der Silicageloberfläche ist dafür nicht ohne weiteres geeignet, da, wie an dem ausführlich untersuchten  $V^{III}/SiO_2$ -System gezeigt wurde [65-67], natürlich auch die mit dem Metall verbundenen Liganden einen Einfluß auf den Wert des  $2p^{3/2}$  Niveaus haben. Bei den Dotierungsverbindungen ist das Eisenatom in der Regel an Chlor oder Stickstoff gebunden, während es auf der Trägeroberfläche in einer Sauerstoffumgebung vorliegt.

Da bei diesen Untersuchungen der Einfluß des Trägers auf das Eisenatom untersucht werden soll, ist auch für die Standardverbindungen eine möglichst gleichartige Sauerstoffumgebung erforderlich.

Damit verbleiben im wesentlichen drei Klassen von Eisenverbindungen: die Oxide, die Alkoxide und die  $\beta$ -Diketonate<sup>a)</sup>.

Wird als weiteres Kriterium herangezogen, daß das Eisen in den Oberflächenverbindungen monomer oder annähernd monomer vorliegt und infolgedessen auch die Standardverbindungen Monomere

---

a)  $\beta$ -Diketonate sind im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht untersucht worden.

oder möglichst kleine Aggregate sein sollten, so bleiben einzig geeignete Eisenalkoxide  $\text{Fe(OR)}_2$  und  $\text{Fe(OR)}_3$ , deren Reste R genügend stark sterisch gehindert sind.

Der in den Oxiden vorhandene Doppelbindungs- und Rückbindungsanteil erniedrigt die BE-Werte so stark, daß sie als Standard nicht in Betracht kommen.

In Tabelle 3 sind die BE-Werte der untersuchten Eisenalkoxide angegeben. Zum Vergleich werden auch die Werte der entsprechenden Chloride, Oxide und des  $\text{Fe}^\circ$  gezeigt.

Tabelle 3: Bindungsenergien ( $\text{Fe } 2p^{3/2}$ ) von Eisenverbindungen bzw.  $\text{Fe}^\circ$

| Verbindung                                                                | BE $\text{Fe}2p^{3/2}$ [eV] $\pm 0,1$ |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{FeCl}_3$                                                           | 710,9                                 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                                   | 710,0                                 |
| $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$                  | 709,6                                 |
| $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$                              | 710,9                                 |
| <hr/>                                                                     |                                       |
| $\text{FeCl}_2$                                                           | 710,2                                 |
| $\text{FeO}$                                                              | 708,2                                 |
| $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2 \cdot \text{THF}$ | 708,8                                 |
| $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$                              | 709,4                                 |
| <hr/>                                                                     |                                       |
| $\text{Fe}^\circ$                                                         | 706,7                                 |

Als  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$  Standard für die Oberflächenverbindungen werden  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , BE = 709,4 eV und  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , BE = 710,9 eV verwendet, weil diese Verbindungen einerseits mit großer Wahrscheinlichkeit monomer oder als kleinere Aggregate vorliegen, und andererseits die Reste R(im Gegen-

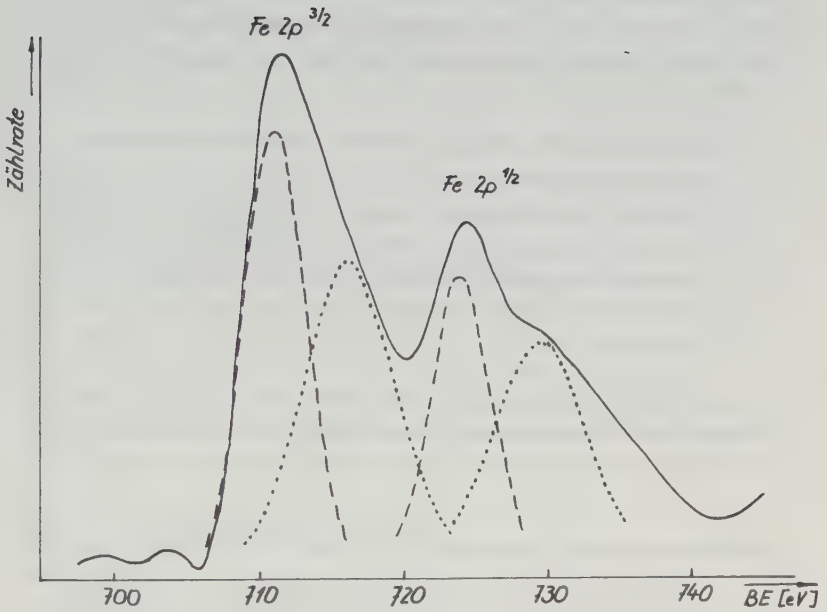


Abbildung 1: ESCA-Spektrum und Kurvenauflösung

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , sauerstofffreie Dotierung aus Wasser, 0,99% Fe, Aktivierung: 800/Ar/1<sup>a)</sup>

— Spektrum

---- Fe 2p Peaks

.... shake-up-Satellitenpeaks

---

a) Zweibeinige Eisenoberflächenverbindung, siehe Kapitel 6

satz zu den Triphenylmethylderivaten) keinen erheblichen Einfluß auf die Elektronendichte am Eisenatom haben.

Die Ermittlung der Lage des  $\text{Fe } 2p^{3/2}$  Peaks aus den experimentellen ESCA-Spektren macht zwei weitere Operationen erforderlich:

- (i) der durch die Röntgenquelle bedingte Untergrund wird subtrahiert;
- (ii) der bei etwas höherer Energie auftretende shake-up-Satellitenpeak (durch simultane Anhebung eines Valenzelektrons in einen angeregten Zustand [69-73]) wird durch Auflösung in Gauß-Kurven vom  $\text{Fe } 2p^{3/2}$  Peak getrennt.

Ein typisches ESCA-Spektrum mit der Kurvenauflösung ist in Abbildung 1 angegeben. Neben dem  $\text{Fe } 2p^{3/2}$  Niveau ist auch (bei höherer Energie) das  $\text{Fe } 2p^{1/2}$  Niveau gezeigt.

In der Literatur sind ESCA-Untersuchungen von Eisenoberflächenverbindungen und Eisenalkoxiden bisher nicht beschrieben worden. Veröffentlichungen über andere Eisenverbindungen zeigen aber den gleichen Trend, den GEYER-LIPPMANN im Rahmen der ESCA-Untersuchungen von Vanadiumverbindungen [26] festgestellt hat, nämlich daß die Ergebnisse unterschiedlicher Arbeitsgruppen in der Regel nicht miteinander vergleichbar sind (z.B. für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  BE = 710, 4 eV in [74], 711,0 eV in [75], 711,2 eV in [73], 711,4 eV in [72] ), so daß eigene Untersuchungen für alle relevanten Verbindungen unerlässlich sind, um die Konsistenz der Ergebnisse sicherzustellen.

Die von WALLBANK et al. [76] am  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  beobachtete photoinduzierte Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  während der ESCA-Messung wurde nur am System  $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$  bei nicht aktivierten Proben beobachtet, während die metallorganischen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen und die als Standard untersuchten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen

nicht reduziert werden. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen am Licht, auf das später ausführlich eingegangen wird (s. Kapitel 6.2.2.5 und 6.6.4.1). Für die Interpretation der BE-Werte der Oberflächenverbindungen ist die photoinduzierte Reduktion des nicht aktivierten  $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$  ohne Bedeutung, da - wie später gezeigt wird - in den aktivierten Proben hauptsächlich  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vorliegt.

Eine von GEYER-LIPPMANN [26] am Vanadium/Silicagel-System beobachtete bessere Auswertbarkeit bei metallorganischen Dotierungen im Vergleich mit anorganischen Dotierungen konnte im Eisen/Silicagel-System nicht festgestellt werden. Vielmehr ergeben alle über  $400^\circ\text{C}$  thermisch aktivierten Proben schwache Signale, d.h. sie erfordern eine lange Meßzeit und die Lage der Peaks kann trotz Computerauswertung nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  bis  $0,4$  eV angegeben werden. Eine Erklärung für diesen Effekt steht bis heute noch aus und erfordert ein sehr weitreichendes Meßprogramm an Eisen-oberflächenverbindungen.

### 3.5 Oberflächenbestimmungen

Die spezifische Oberfläche des als Träger verwendeten Silicagels "Merck 7733" beträgt nach der Reinigung  $\sim 650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Sie ändert sich im undotierten Zustand durch thermische Behandlung bis  $800^\circ\text{C}$  so gut wie nicht ( $640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

Bei der Dotierung nimmt die spezifische Oberfläche ab. Der Grad der Abnahme in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration und der Höhe sowie der Dauer der thermischen Aktivierung muß ermittelt werden, um die Ausbildung von festen Lösungen, Gläsern usw. erkennen bzw. ausschließen zu können.

### 3.6 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung

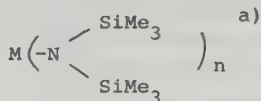
Übergangsmetalloberflächenverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen sind in der Regel koordinativ ungesättigt, d.h. sie reagieren mit einer Vielzahl von Liganden.

Neben der Verfolgung der eigentlichen Reaktionen, die häufig durch Farbveränderungen der Verbindungen angezeigt werden, ist es u. U. möglich, durch ein gravimetrisches Verfahren die Menge des fixierten Liganden zu bestimmen und somit die Stöchiometrie der Reaktion zu ermitteln. Selbstverständlich muß dabei ein Blindwert, der am Träger ohnehin physisorbierte Anteil des Liganden, berücksichtigt werden.

## 4 Eisensilylamide

### 4.1 Allgemeines

#### Hexamethyldisilazane von Übergangsmetallen



wurden erstmalig von BÜRGER et al. dargestellt.

Andere Arbeitsgruppen (BRADLEY et al., HORVATH et al.) haben diese Arbeiten aufgegriffen und fortgesetzt.

Die Synthese erfolgt aus den nichtwässrigen Metallhalogeniden  $\text{MX}_n$  (bzw. Komplexen  $\text{MX}_n\text{L}_m$  davon) und Natrium-, Kalium- oder Lithiumhexamethyldisilazan in verschiedenen Lösungsmitteln:



Eine Übersicht über bisher dargestellte Übergangsmetallhexamethyldisilazane gibt Tabelle 4.

---

a) Als abkürzende Schreibweise wird im Folgenden für den Rest  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  der Ausdruck (HMDS) verwendet.

Tabelle 4: Hexamethyldisilazane der Metalle der ersten Übergangsreihe

| Verbindung                                                             | Literatur          |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Sc(HMDS) <sub>3</sub>                                                  | [77]               |
| Ti(HMDS) <sub>3</sub>                                                  | [78]               |
| V(HMDS) <sub>3</sub>                                                   | [78,26]            |
| Cr(HMDS) <sub>2</sub> · (THF) <sub>2</sub>                             | [79,80]            |
| Cr(HMDS) <sub>3</sub>                                                  | [81]               |
| Mn(HMDS) <sub>2</sub>                                                  | [81]               |
| Fe(HMDS) <sub>2</sub>                                                  | diese Arbeit       |
| Fe(HMDS) <sub>3</sub>                                                  | [82]               |
| Co(HMDS) <sub>2</sub>                                                  | [82]               |
| Ni(HMDS)(P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | [83]               |
| Ni(HMDS) <sub>2</sub>                                                  | [81] <sup>a)</sup> |
| Cu HMDS                                                                | [81,29]            |
| Cu(HMDS) <sub>2</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N                | [29]               |
| Zn(HMDS) <sub>2</sub>                                                  | [84]               |

Unter Umständen entsteht das Produkt komplexiert mit einem Liganden M(HMDS)<sub>n</sub> · L<sub>m</sub>, wobei L im allgemeinen das verwendete Lösungsmittel ist. In einigen Fällen (so z.B. bei Fe(HMDS)<sub>2</sub> kann der komplexierte Ligand durch verschiedene Operationen entfernt und die reine unkomplexierte Verbindung erhalten werden. In anderen Fällen (so z.B. Cr(HMDS)<sub>2</sub> · (THF)<sub>2</sub>, Cu(HMDS)<sub>2</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) zersetzt sich die unkomplexierte HMDS-Verbindung sofort.

- a) Nach BRADLEY [85] und FILIPSKI [86] ist auf dem von BÜRGER und WANNAGAT beschriebenen Weg diese Verbindung nicht darstellbar. Eine andere Synthese wurde bisher nicht gefunden. In der Arbeitsgruppe HORVATH wird an diesem Problem z. Zt. gearbeitet.

Alle Übergangsmetallhexamethyldisilazane zersetzen sich an der Luft spontan oder innerhalb weniger Minuten. Auch bei den relativ unempfindlichen Spezies (z.B.  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ ) geht die Zersetzung noch so schnell, daß eine Analyse unter normalen atmosphärischen Bedingungen nicht möglich ist. Die Synthese und Handhabung erfordert somit einen strengen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren, sowohl was die Geräte als auch was die eingesetzten Reagenzien, Lösungsmittel und Schutzgase betrifft.

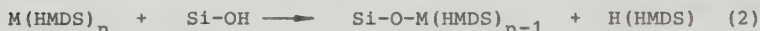
Dies führte dazu, daß diese Verbindungen oft nur in kleinen Mengen dargestellt werden konnten, die zwar für einige Untersuchungen ausreichten, als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen aber keinerlei Bedeutung erlangen konnten.

Durch den Einsatz der Oberflächenverbindungssysteme  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  [87-90] und  $\text{V}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$  [90,26,91] sowohl zur Entfernung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren aus dem verwendeten Schutzgas Argon als auch aus den eingesetzten Reagenzien und Lösungsmitteln können Bedingungen geschaffen werden, die die Darstellung größerer Mengen ( $\sim 250\text{g}$ ) Hexamethyldisilazane ermöglichen [26-29] (s. auch Kapitel 9).

Darüberhinaus gelingt es mit diesen Reinigungssystemen und einer ausgereiften Schlenkrohrtechnik Substanzen so rein darzustellen, daß Angaben in der Literatur über die Eigenschaften von Hexamethyldisilazanen und Metallalkoxiden korrigiert werden können (z.B.  $\text{V}(\text{HMDS})_3$  BRADLEY et al. in [78]: dunkelbraun, GEYER-LIPPMANN in [26]: violett; auf Farben und Eigenschaften der Eisen-II- und Eisen-III-alkoxide wird in den Kapiteln 5.1 und 5.2 ausführlich eingegangen).

Die Hexamethyldisilazanderivate stellen für die in dieser Arbeit behandelten weiteren Verbindungen - Alkoxide und Oberflächenverbindungen auf Silicagel - ideale Ausgangsstoffe dar.

Wie an zahlreichen Beispielen von HORVATH et al. gezeigt wurde, reagieren die Übergangsmetallhexamethyldisilazane mit acidem Wasserstoff sowohl von Alkoholen [26,28,29,92,93,94] (Reaktion 1) als auch von Silanolgruppen auf der Oberfläche von Silicagelen [28,29,67,95,96] (Reaktion 2) in einfacher und eindeutiger Weise:



Durch die Alkoholyse nach Reaktion 1 sind in großer Anzahl Alkoxide (insbesondere sterisch gehinderte) von  $V^{III}$ ,  $Cr^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Cu^I$  und  $Cu^{II}$  dargestellt worden, die auf anderen Wegen bisher nicht erhalten werden konnten, bzw. die in der Literatur falsch beschrieben worden waren (in der Regel wurden Oxidationsprodukte der ebenfalls sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkoxide beschrieben).

Durch die Reaktion mit Oberflächensilanolgruppen nach Reaktion 2 entstehen Oberflächenverbindungen. Man kann sie - obwohl dies häufig ein sehr schwieriges Verfahren zur Darstellung von Oberflächenverbindungen auf nicht kristallinen Oberflächen ist - als "Quasi-Strukturbeweis" benutzen, wenn aus dem wässrigen System gleiche Verbindungen erhalten werden können (z.B.  $V^{III}/SiO_2$  [26]). In anderen Fällen werden mit dieser Reaktion Oberflächenverbindungen überhaupt zugänglich (z.B.  $Mn^{II}/SiO_2$  [96]), oder aber es entstehen andere Oberflächenbindungssysteme als durch Darstellungsmethoden in wässriger Lösung (z.B.  $Cr^{II}/SiO_2$  [97]).

#### 4.2 Eisen-II-hexamethyldisilazan

Die Darstellung von Eisen-II-hexamethyldisilazan, das von anderen Arbeitsgruppen bisher trotz verschiedener Anstrengungen nicht hergestellt werden konnte [98], gelang zuerst in Form des THF-Komplexes  $Fe(HMDS)_2 \cdot THF$ :



Es wird entsprechend dem bei der Herstellung größerer Mengen  $\text{Co}(\text{HMDS})_2$  erprobten Verfahren [28] wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{Li HMDS} \cdot \text{THF}$  trocken gemischt und mit Tetrahydrofuran über-  
gossen. Die sofort einsetzende exotherme Reaktion klingt  
nach 30 min. ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird  
das nunmehr grüne Reaktionsgemisch für 6h am Rückfluß erhitzt.  
Nach Abtrennen des  $\text{LiCl}$ , Abdestillieren des Lösungsmittels  
und Vakuumdestillation des grünen Rohprodukts wird in 50%-iger  
Ausbeute ein hellgrünes, schmieriges Produkt ( $K_p$ :  $76^\circ\text{C}/$   
 $6 \cdot 10^{-2}$  mbar) erhalten, das offensichtlich noch Tetrahydro-  
furan enthält. Durch Trocknung im Argonstrom bei Raumtempe-  
ratur wird  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$  erhalten.

Durch ein etwas modifiziertes Verfahren, bei dem das  
 $\text{Li HMDS} \cdot \text{THF}$  in THF Lösung zu einer Suspension von  $\text{FeCl}_2$  in  
THF getropft wird, sind verbesserte Ausbeuten bis zu 78%  
erreichbar.

Die Umsetzung mit  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{NMe}_3)_{1,5}$  brachte -  
im Gegensatz zu den entsprechenden Kobaltverbindungen [99] -  
keine Verbesserung der Ausbeute. Die Reaktion des  
 $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{NMe}_3)_{1,5}$  in THF führt ebenfalls zu einem THF-koordi-  
nierten Produkt.

Eine vollständige Entfernung des THF aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  ist nicht  
möglich gewesen. Durch Trocknung im Vakuum bei Raumtempera-  
tur<sup>a)</sup> wurde keine Veränderung der Analysenergebnisse erreicht.  
Eine Erwärmung im (nachgereinigten) Argonstrom bis zu  $220^\circ\text{C}$   
ergab als Produkt  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{THF})_{0,5}$ .

---

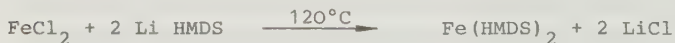
a) Eine Trocknung bei erhöhter Temperatur im Vakuum kann  
wegen des niedrigen Siedepunkts nicht durchgeführt  
werden.

Die daraufhin unternommenen Versuche zur Darstellung von nichtkomplexiertem  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  waren zunächst erfolglos. Bei der Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{Li HMDS} \cdot \text{THF}$  in Benzol entsteht wiederum nur  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ :



Der sich aus diesem Ergebnis zwangsläufig ergebende Versuch,  $\text{Li HMDS}$  unkomplexiert (d.h. ebenfalls in Benzol hergestellt) einzusetzen, führt zu einem höchst überraschenden Resultat: Es entsteht kein  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  sondern  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  (weitere Diskussion dieser Reaktion s. Kapitel 4.3).

Nicht komplexiertes  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  konnte schließlich auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: Bei der genaueren Untersuchung der oben angedeuteten Reaktion zum  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  wurde eine "quasi lösungsmittelfreie" Darstellung ausprobiert. Dazu werden  $\text{Li HMDS}$  und  $\text{FeCl}_2$  im Molverhältnis 2:1 trocken gemischt und mit 2 Molen n-Butylether als Komplexligand übergossen. Das Reaktionsgemisch wird für 1h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt (schmelzen des  $\text{Li HMDS}$ ), danach wird  $\text{LiCl}$  abfiltriert und das dunkelgrüne Rohprodukt im Vakuum destilliert. Bei  $35^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar destilliert n-Butylether ab, das Produkt selber destilliert bei  $60^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar als hellgrüner Dampf und erstarrt als hellgrüner Festkörper in der gekühlten Vorlage. Es wurde als  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  identifiziert.



Der zweite Weg ist identisch mit der Darstellung in THF, jedoch wird als Lösungsmittel sowohl zur Herstellung des  $\text{Li HMDS}$  als auch bei der eigentlichen Synthese Diethylether verwendet. Nach Destillation des Rohprodukts, Trocknung im Argonstrom bei  $100^\circ\text{C}$  und nochmaliger Destillation liegt nicht komplexiertes  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  vor.

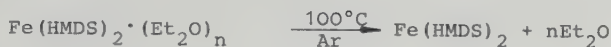
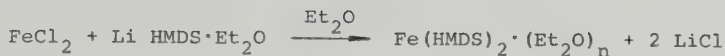


Abbildung 2 zeigt das Reflexspektrum des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ . Es weist neben den Kombinationsschwingungen der CH-Valenzschwingungen mit CH-Deformationsschwingungen und Oberschwingungen der CH-Valenzschwingungen die beiden für high-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$  typischen Banden auf ( $\tilde{\nu} = 8,8 \text{ kK}$  und  $11,4 \text{ kK}$ ) [100]. Darüberhinaus können spinverbotene Übergänge bei höherer Energie mit geringerer Intensität beobachtet werden (z.B.  $\tilde{\nu} = 14,6 \text{ kK}$  und  $20,5 \text{ kK}$ ).

Neben dem bereits erwähnten THF Komplex werden aus dem nicht komplexierten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  durch Umsetzung mit den entsprechenden gelösten oder reinen Verbindungen weitere neue Komplexe erhalten.

Auf diese Art wurden die Verbindungen  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{Py})_{0,5}$ ,  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{t-Bu(N)}_{1,5}$  und  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dargestellt. Bemerkenswerterweise entsteht sowohl bei der Umsetzung des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  mit Pyridin im Molverhältnis 1:2 als auch beim Kochen in reinem Pyridin nur der einfach koordinierte Komplex  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$  und keine höher koordinierte Verbindung.

Ein Vergleich der Reflexspektren dieser Komplexe (Abbildung 3) mit dem Reflexspektrum des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  zeigt, daß die Bandenstruktur nicht verändert wird. Es kommt nur zu einer langwelligeren Verschiebung (s. Tabelle 5). Die Symmetrie der Ausgangsverbindung bleibt somit erhalten.

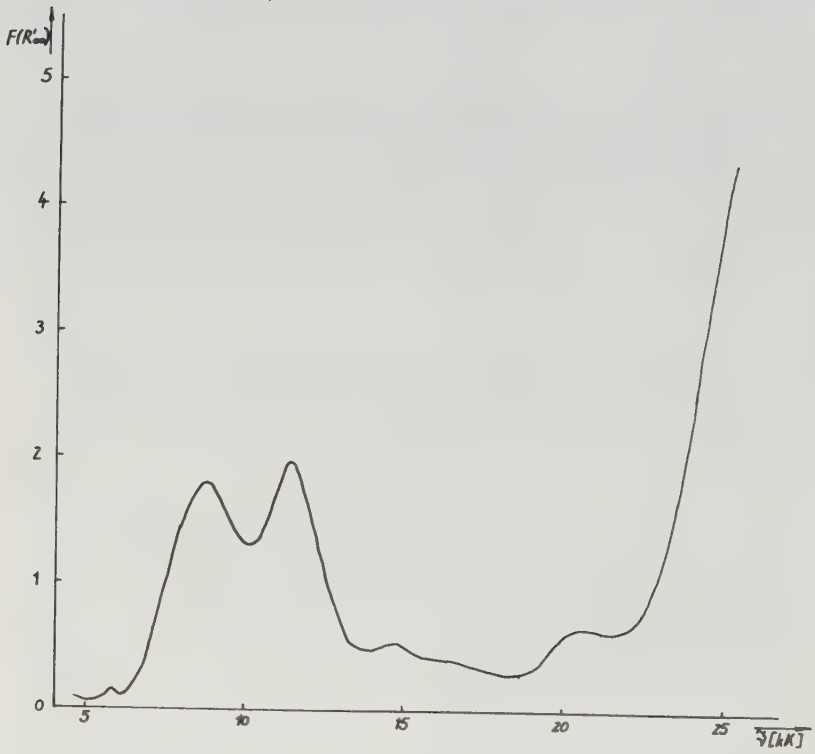


Abbildung 2: Reflexspektrum von  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

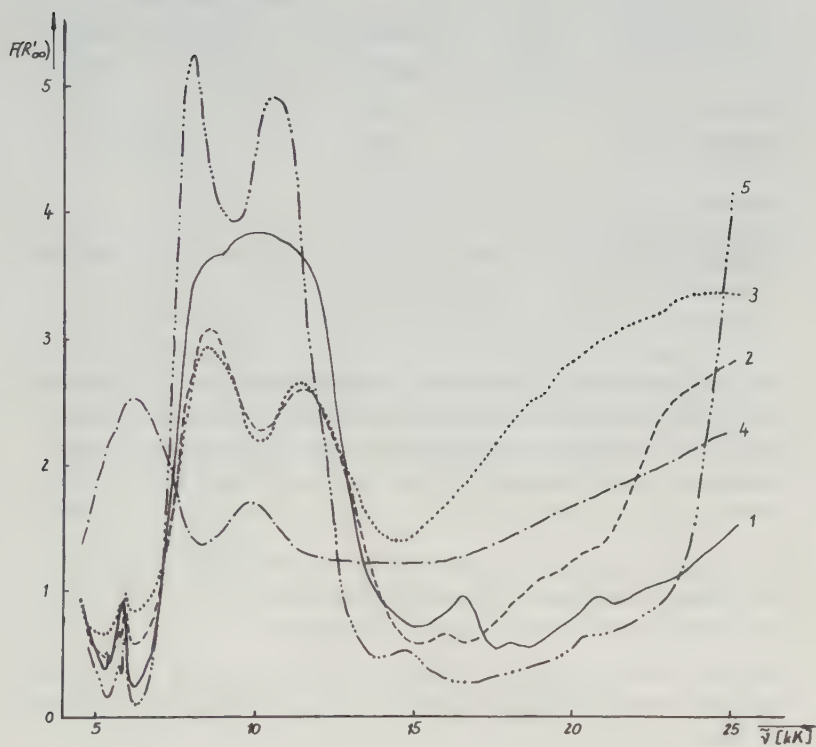


Abbildung 3: Reflexspektren von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{L}_x$

- 1:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$
- 2:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{Py})_{0,5}$
- 3:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- 4:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{t-BuCN})_{1,5}$
- 5:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Tabelle 5: d-d-Übergänge von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{L}_x$

| Verbindung                                                        | ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{A}_1$ | ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{B}_1$ |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$                                        | 8,8                                       | 11,4                                      |
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$                       | 8,6                                       | 11,4                                      |
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{Py})_{0,5}$                | 8,5                                       | 11,3                                      |
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$                        | 8,6                                       | 11,3                                      |
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{t-BuCN})_{1,5}$            | 6,2                                       | 9,9                                       |
| $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 8,1                                       | 10,6                                      |

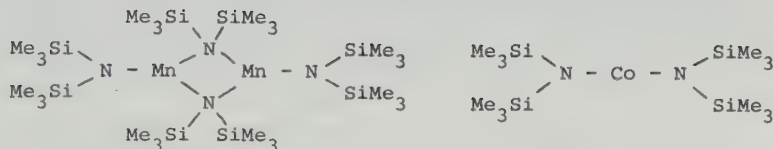
Die Zuordnung der Banden zu den Übergängen  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{A}_1$  und  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{B}_1$  erfolgt nach den Ergebnissen bei den Eisen-II-alkoxiden (s. Kapitel 5.1.2). Damit kann auch für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  eine gestreckt tetragonal-verzerzte Koordination angenommen werden.

Von MÜSELER [27] wurde der Komplex  $\text{Mn}(\text{HMDS})_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  beschrieben. Mit Eisen-II-hexamethyldisilazan konnte eine analoge Verbindung nicht dargestellt werden.

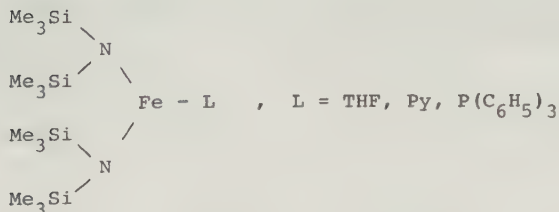
Ebenso konnten aus einer Pentanlösung von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  bei Raumtemperatur keine Komplexe oder Einschiebungsverbindungen mit Kohlenmonoxid, Ethylen und Stickstoff isoliert werden.

Für die analogen Hexamethyldisilazanderivate des Mangans und des Kobalts wurden von BRADLEY et al. Strukturen aus Röntgenstrukturuntersuchungen (Mangan [101]) bzw. IR-Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen (Kobalt [102]) angegeben.

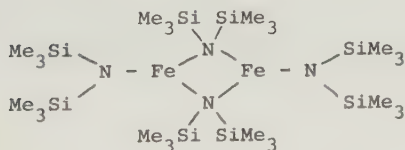
Während für  $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$  eine dimere Struktur mit dreifach koordiniertem Mangan festgestellt wurde, wird für  $\text{Co}(\text{HMDS})_2$  (zumindest in Lösung) eine lineare monomere Struktur postuliert:



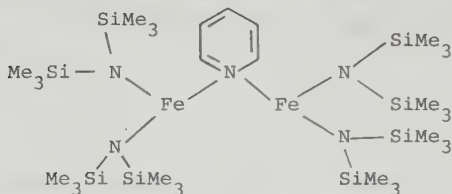
Eine eindeutige Zuordnung, ob  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  in einer mit dem  $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$  vergleichbaren dimeren Struktur oder eher monomer wie  $\text{Co}(\text{HMDS})_2$  vorliegt, kann mit den bisher vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Jedoch zeigen die Komplexe, insbesondere die große Stabilität des THF Komplexes bei der Darstellung des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  in THF, daß  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  eine höhere Koordination als 2 bevorzugt. Andererseits wird nur mit dem sehr starken Komplexliganden t-Butylcyanid eine höhere Stöchiometrie als 1 erzielt, während alle anderen Liganden 1:1 Komplexe bilden, das Eisenatom also dreifach koordiniert ist:



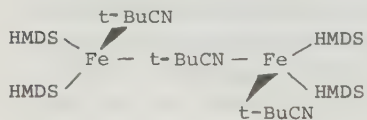
Demnach wäre für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  auch eine dem  $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$  ähnliche überbrückte dimere Struktur wahrscheinlich:



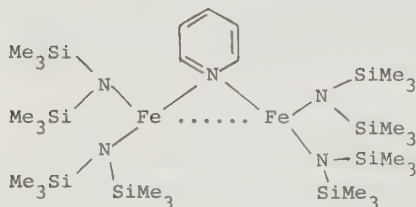
Im Falle der Verbindung  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot (\text{Py})_{0,5}$  muß demzufolge eine pyridinüberbrückte Struktur angenommen werden:



mit der auch - bei einer zusätzlichen vierten Koordination - der 1:1,5 Komplex mit *t*-Butylcyanid erklärt werden kann:



Diese überbrückten Strukturen machen unter Umständen auch Eisen-Eisen-Wechselwirkungen möglich, z.B.



Angemerkt sei, daß auch für Kobalt-II-hexamethyldisilazan eine Röntgenstrukturanalyse des Triphenylphosphinkomplexes existiert [103], die das Kobaltatom dreifach koordiniert zeigt.

$\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  reagiert schon mit Spuren von Sauerstoff zu einem rotbraunen Öl<sup>a)</sup>, das in organischen Lösungsmitteln sehr gut, in Wasser nicht löslich ist. An der Luft sind größere Mengen ( $\sim 0,5$  g) von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  und  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{L}_x$  pyrophor und verbrennen mit weißer Flamme.

Die Sauerstoffempfindlichkeit der Komplexe (insbesondere mit  $t\text{-BuCN}$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) ist etwas geringer, obwohl auch sie spontan mit Sauerstoff zu braunen Produkten reagieren.

Die Eigenschaften von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Eigenschaften von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$

---

|                           |                                                  |
|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Farbe                     | hellgrün                                         |
| Erscheinungsform          | kristalliner Feststoff                           |
| Schmelzpunkt              | 30-40°C                                          |
| Siedepunkt                | 60°C/ $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar                   |
| Löslichkeit               | in Kohlenwasserstoffen und<br>Ethern: sehr gut   |
| therm. Stabilität         | getestet bis 220°C in Argon:<br>keine Zersetzung |
| Reaktion mit $\text{O}_2$ | pyrophor                                         |

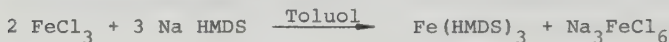
---

---

a) Diese Produkte sind noch nicht weiter untersucht worden.

#### 4.3 Eisen-III-hexamethyldisilazan

Eisen-III-Hexamethyldisilazan wurde erstmals von BÜRGER und WANNAGAT dargestellt [82]:



Versuche im Rahmen dieser Arbeit, mit der gleichen Methode größere Mengen  $\text{Fe(HMDS)}_3$  herzustellen, schlugen fehl. Es entstanden jeweils nur nicht isolierbare Spuren.

BRADLEY et al. [77] haben für ihre physikalischen Untersuchungen von Übergangsmetallhexamethyldisilazanen  $\text{Fe(HMDS)}_3$  aus  $\text{FeCl}_3$  und Li HMDS hergestellt, geben jedoch weder das Lösungsmittel noch ihre eingesetzten Mengen und Ausbeuten an. Eine Analyse ihres Produktes konnten sie wegen der Empfindlichkeit nicht durchführen.

Wie in 4.2 bereits erwähnt, wurde bei der Suche nach einer Darstellungsmethode für nicht komplexiertes  $\text{Fe(HMDS)}_2$  ein neuer Syntheseweg für  $\text{Fe(HMDS)}_3$  gefunden. Bei der Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  mit Li HMDS ("in situ" hergestellt) im Molverhältnis 1:2 in einem nicht komplexierenden Lösungsmittel disproportioniert das  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und es entstehen in nahezu 100% iger Ausbeute dunkelgrüne Nadeln von  $\text{Fe(HMDS)}_3$ . Als weitere Produkte treten metallisches Eisen und LiCl auf. Bei Berücksichtigung der eingesetzten Stöchiometrie und der gefundenen Produktmengen ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung:



Welches Produkt bei der Reaktion von  $\text{FeCl}_2$  mit Li HMDS entsteht -  $\text{Fe(HMDS)}_2$  oder  $\text{Fe(HMDS)}_3$  - hängt offensichtlich nur davon ab, ob ein weiterer komplexierender Partner zur Verfügung steht oder nicht.

Dies konnte an Hand mehrerer Versuche gezeigt werden:

- (i) Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht bei der Reaktion in Benzol schon  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ , wenn das Li HMDS als THF Komplex eingesetzt wurde (s. Kapitel 4.2).
- (ii) Bei der lösungsmittelfreien Darstellung der Hexamethyldisilazane in der Schmelze des Li HMDS (bei ca.  $120^\circ\text{C}$ ) entsteht  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ ; wenn dem Reaktionsgemisch aber im molaren Verhältnis n-Butylether (als Komplexligand) zugesetzt wird, entsteht  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ .

Das Reflexspektrum des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  (Abbildung 4) ist typisch für das high-spin  $d^5$ -System.

Im Gegensatz zum isoelektronischen  $\text{Mn}^{\text{II}}$  zeigt  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sehr starke charge-transfer-Banden, die bis weit in den VIS-Bereich hineinragen und die von den spin-verbotenen d-d-Übergängen herrührenden schwachen Peaks überdecken. Eine Schulter in der charge-transfer-Bande bei 16,1 kK wird von BRADLEY [104] trotz ihrer großen Intensität einem spin-verbotenen d-d-Übergang zugeordnet. In Abbildung 4 ist diese Schulter bei 15 kK zu sehen. Die im NIR-Bereich auftretenden schwachen Peaks sind den Kombinationsschwingungen der CH-Valenz- mit CH-Deformationsschwingungen bzw. den Oberschwingungen der CH-Valenzschwingungen zuzuordnen (s. Tabelle 1 in Kapitel 3.3.1).

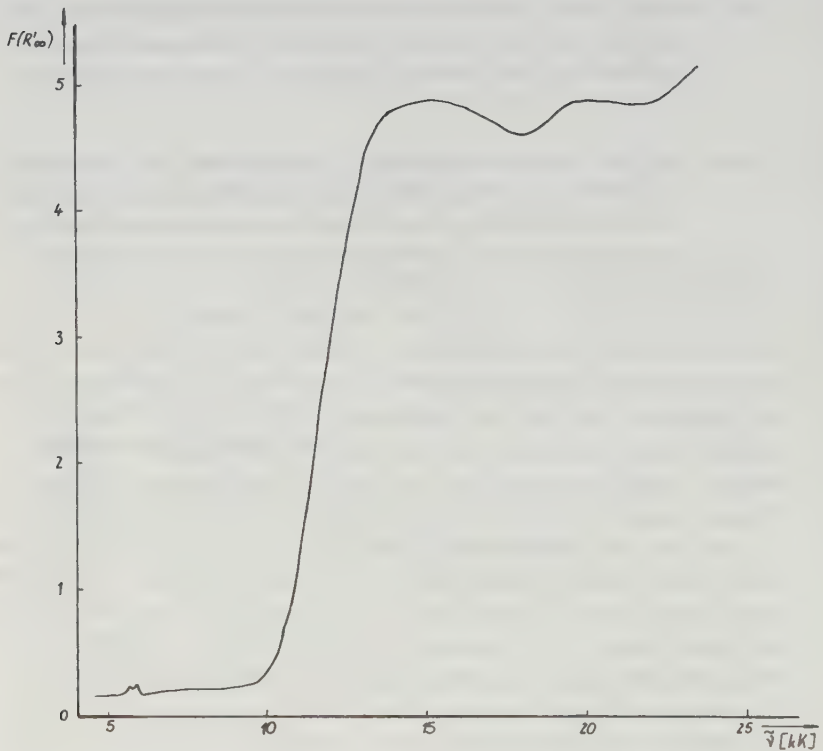
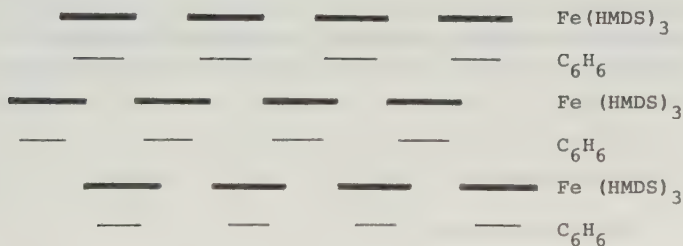


Abbildung 4: Reflexspektrum von  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

Eine Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  wurde von BRADLEY et al. [105] durchgeführt. Die Verbindung wurde als trigonal-planar mit  $D_{3h}$ -Symmetrie ermittelt.

GEYER-LIPPMANN beschrieb kürzlich neue Komplexe des ebenfalls trigonal-planaren  $\text{V}(\text{HMDS})_3$  [26]. Versuche, ähnliche Komplexe mit  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  darzustellen, hatten unterschiedliche Ergebnisse.

Bei der Darstellung und Umkristallisation des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  in Benzol entsteht ein Produkt, dessen Eisen- und Stickstoffanalysen der Formel  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  entsprechen. Trocknen im Vakuum bei  $60^\circ\text{C}$  führt zu keiner Veränderung der Analyseergebnisse. Erst durch mehrfaches Auflösen in Pentan und anschließendes Trocknen im Vakuum werden Analyseergebnisse erhalten, die der Zusammensetzung des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  entsprechen. Im Reflexspektrum ist zwischen den beiden Substanzen jedoch kein Unterschied festzustellen. Voruntersuchungen für eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung " $\text{Fe}(\text{HMDS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ " zeigen, daß die Kristalle in einer Ebene geordnet, in der dazu senkrechten Ebene aber fehlgeordnet sind. Durch Umkristallisation (aus Pentan) kann die Fehlordnung in der zweiten Ebene vermindert, jedoch nicht völlig aufgehoben werden. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Benzolmoleküle zwischen Schichten von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  (geordnet) eingelagert werden und damit eine regelmäßige Anordnung dieser Schichten verhindern:



Die erstaunliche Stabilität der Verbindung " $\text{Fe}(\text{HMDS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ " (s. oben) deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Molekülen und dem Benzol oder auf eine clathrat-ähnliche Struktur hin.

Bei der Umsetzung mit t-Butylcyanid und t-Butylisocyanid entstehen feste, grüne Produkte, deren Analysendaten ( $\text{Fe}^{3+}$ , N) aber keine naheliegende Interpretation zulassen.

Die Reaktion mit Pyridin führt zu roten, öligen Produkten, die nicht weiter untersucht wurden.

Kochen in THF zur Erzeugung eines Komplexes ließ die Substanz unverändert. Auch die von KERN [106] beschriebene Ring-Öffnungsreaktion beim THF durch  $\text{FeCl}_3$  wurde nicht beobachtet.

Mit Triphenylphosphin (gelöst in Petrolether, kochen am Rückfluß) konnte ebenfalls keine gegenüber  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  veränderte Substanz dargestellt werden.

Die Empfindlichkeit des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  gegenüber Sauerstoff und Wasser (Luftfeuchtigkeit) unterscheidet sich stark von der des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ . Während  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  (wie in Kapitel 4.2 beschrieben) bereits mit Sauerstoffspuren reagiert, ist  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  gegenüber trockenem Sauerstoff bei Raumtemperatur und mäßig erhöhter Temperatur ( $50^\circ\text{C}$ ) auch über mehrere Tage völlig unempfindlich. Bei Erwärmung auf  $100^\circ\text{C}$  in trockenem Sauerstoff explodiert die Substanz.

Dementsprechend ist die Reaktion des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  an der Luft; die dunkelgrüne Substanz reagiert innerhalb einer Minute mit der Luftfeuchtigkeit zu rotbraunem, wasserhaltigem Eisen-III-oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## 5 Eisenalkoxide

### 5.1 Eisen-II-alkoxide

#### 5.1.1 Darstellung

Eisen-II-alkoxide sind bisher in der Literatur erst in geringer Zahl beschrieben worden. ADAMS et al. [107] erhielten  $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2$  als dunkelgrünen, polymeren Festkörper. Von JAIN und MULTANI [108] wird die gleiche Verbindung als hellrosa beschrieben. Durch die gleiche Methode - Einwirkung von trockenem Ammoniak auf alkoholische Eisen-II-chloridlösungen - wird von ihnen  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  als gelber, kristalliner Fest-

körper erhalten. Von YAMAMOTO et al. [109] wurde dieses Alkoxid mit dem Liganden 2,2'-Bipyridyl als blaue Substanz dargestellt und in jüngerer Zeit [110] als Ausgangsverbindung für einige weitere 2,2'-Bipyridyl enthaltende Alkoxide bzw. Aryloxide (substituierte Phenole, i-Propanol und Benzylalkohol) verwendet. Hier werden jedoch bis auf zwei Ausnahmen ( $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{bpy}$ : graugrün und  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}-\text{p}) \cdot (\text{bpy})_2$ : dunkelrot) keine Farben oder d-d-Spektren angegeben.

Alle Autoren beschreiben die extreme Luftempfindlichkeit der Eisen-II-alkoxide, die z.B. bei YAMAMOTO [110] eine Analyse der erhaltenen Verbindungen unmöglich gemacht hat. JAIN und MULTANI [108] geben für  $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2$  und  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  Analysenwerte an, die mit den theoretisch berechneten Werten sehr gut übereinstimmen, wobei aber die Farbe ihrer Verbindungen eher auf oxidierte/hydrolysierte Produkte schließen läßt (z.B. ist  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  blaugrün,  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  aber gelb). Dies zeigt, daß offensichtlich schon geringe Spuren Sauerstoff oder Feuchtigkeit ausreichen, um das Aussehen dieser Verbindungen (zumindest an der Oberfläche) entscheidend zu verändern, obwohl immer noch befriedigende Analysenwerte erhalten werden<sup>a)</sup>. Zur Erlangung korrekter Ergebnisse ist ein Ausschluß dieser Störungen unerlässlich.

Durch die Alkoholyse<sup>b)</sup> des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  konnte systematisch eine große Anzahl<sup>c)</sup> bisher unbekannter Eisen-II-alkoxide dargestellt werden:

- 
- a) JAIN und MULTANI haben Eisen gravimetrisch als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt, wobei die Information über die Oxidationsstufe verloren geht.
- b) In einem Fall "Silanalyse" mit  $\text{HO}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- c) Die Möglichkeiten sind mit den hier angeführten Beispielen keineswegs erschöpft.

Tabelle 7: Farben und Löslichkeiten von Eisen-II-alkoxiden

| Nr. | R in Fe(OR) <sub>2</sub> | Farbe <sup>a)</sup> | THF | Löslichkeit <sup>b)</sup><br>Benzol | in<br>Pentan    |
|-----|--------------------------|---------------------|-----|-------------------------------------|-----------------|
| 1   | Methyl                   | blaugrün            | -   | -                                   | -               |
| 2   | Ethyl                    | blaugrün            | -   | -                                   | -               |
| 3   | n-Propyl                 | blaugrün            | -   | -                                   | -               |
| 4   | n-Butyl                  | blaugrün            | -   | -                                   | -               |
| 5   | n-Pentyl                 | blaugrün            | -   | -                                   | -               |
| 6   | i-Butyl                  | hellblau            | -   | -                                   | -               |
| 7   | neo-Pentyl               | hellblau            | +   | +                                   | -               |
| 8   | Benzyl                   | hellblau            | +   | +                                   | -               |
| 9   | i-Propyl                 | grün                | -   | -                                   | -               |
| 10  | 2-Butyl                  | grün                | -   | -                                   | -               |
| 11  | 2-Pentyl                 | grün                | -   | -                                   | - <sup>c)</sup> |
| 12  | t-Butyl                  | hellbeige           | -   | -                                   | -               |

|    |                                |              |    |    |   |
|----|--------------------------------|--------------|----|----|---|
| 13 | 1,1-Dimethylpropyl             | hellgrün     | +  | +  | - |
| 14 | 1-Adamantyl                    | graugrün     | -  | -  | - |
| 15 | Triethylmethyl                 | grau         | ++ | ++ | - |
| 16 | Triphenylmethyl <sup>d)</sup>  | hellbeige    | ++ | ++ | - |
| 17 | Triphenylsilyl <sup>d)e)</sup> | beige        | ++ | ++ | - |
| 18 | Phenyl                         | grau         | +  | +  | - |
| 19 | 2,6-Bi-t-butylphenyl           | hellolivgrün | ++ | ++ | + |
| 20 | 2,4,6-Tri-t-butylphenyl        | gelbgrün     | ++ | ++ | + |
| 21 | 2-Chlorethyl                   | hellblau     | -  | -  | - |
| 22 | 2-Benzaldehydyl                | rotviolett   | ++ | ++ | - |

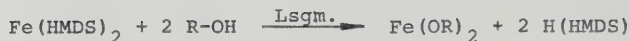
a) Trocknungsbedingungen: RT-60°C/1,3·10<sup>-3</sup> mbar/1-2 h

b) -: unlöslich, +: wenig löslich, ++: löslich

c) das Produkt fällt in Pentan gelartig an

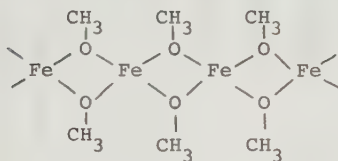
d) als Komplex mit einem THF koordiniert

e) obwohl es sich nicht um ein Alkoxid handelt, ist es wegen seiner Eigenschaften hier aufgeführt

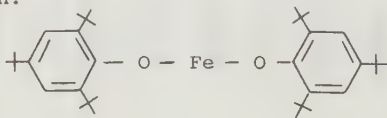


Neben den geradkettigen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Derivaten wurden verzweigte bis stark sterisch gehinderte Alkoxide hergestellt. Die Farbe der Produkte variiert dabei von blaugrün bis hellbeige, wobei sie umso heller erscheinen, je stärker die sterische Hinderung des Restes R ist (z.B.  $\text{C}_4$ -Alkoxide: n-Butyl: blaugrün, s-Butyl: grün, t-Butyl: beige). Die Löslichkeit nimmt im gleichen Sinne zu (z.B. Löslichkeit in THF: geradkettige Reste: unlöslich, neo-Pentyl: wenig löslich, Triphenylmethyl: löslich). Detaillierte Angaben sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Die Zunahme der Löslichkeit der Eisen-II-Alkoxide mit wachsender sterischer Hinderung der Reste R deutet auf eine Veränderung der Aggregation der Spezies hin: während die unlöslichen Alkoxide mit geradkettigen Resten wie in anderen Systemen [93,94] auch als Polymere vorliegen, z.B.  $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$



ist diese Struktur in den stark sterisch gehinderten Verbindungen aufgebrochen. Neben oligomerisierten Spezies (Dimere, Trimere), die eine geringe Löslichkeit zeigen, weist die Löslichkeit der 2,6-Di-t-butylphenyl- und 2,4,6-Tri-t-butylphenylderivate sogar in Pentan auf eine monomere Struktur hin:



### 5.1.2 Interpretation der Reflexspektren

Von allen hergestellten Eisen-II-alkoxiden konnten Reflexspektren aufgenommen werden. Sie zeigen - besonders die Verbindungen mit stark sterisch gehinderten Resten R - die gleiche Aufspaltungsstruktur der Bande wie  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  (Abbildungen 5 bis 11) bzw. eine breite Bande, die durch Kurvenauflösung (Gausskurven) in zwei Banden zerlegt werden kann. Die

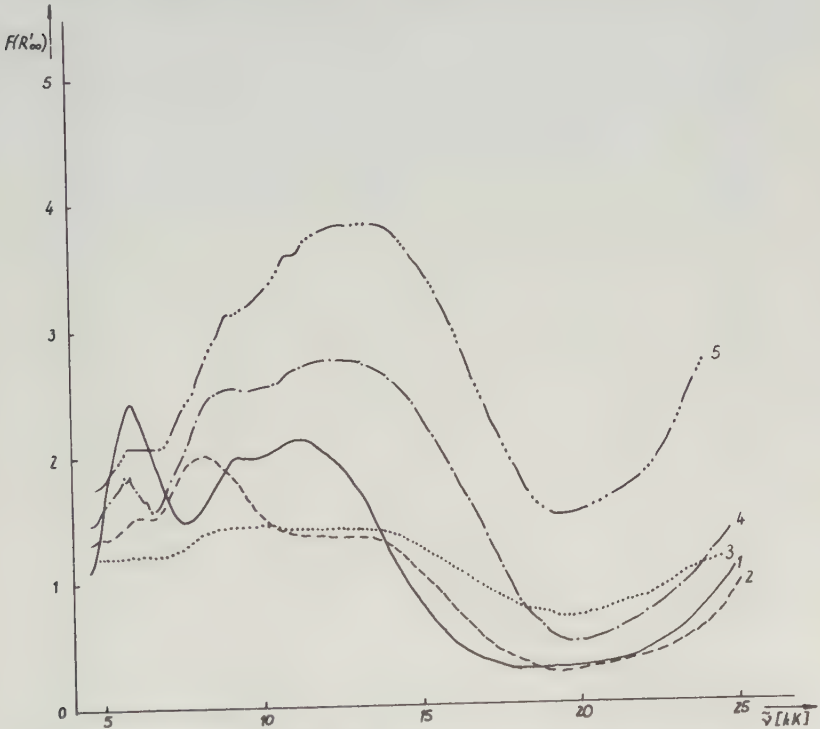


Abbildung 5: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_2$

1: R = Methyl

4: R = n-Butyl

2: R = Ethyl

5: R = n-Pentyl

3: R = n-Propyl

Kurvenauflösung ist exemplarisch am Benzylderivat in Abbildung 12 gezeigt. Die so ermittelten Bandenlagen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Aufnahmen der Spektren zwischen  $-60^{\circ}\text{C}$  und  $+96^{\circ}\text{C}$  ergaben keine Veränderung der Bandenlagen. Nach den Ergebnissen von WINTER [60] zeigt ein dynamischer JAHN-TELLER-Effekt aber

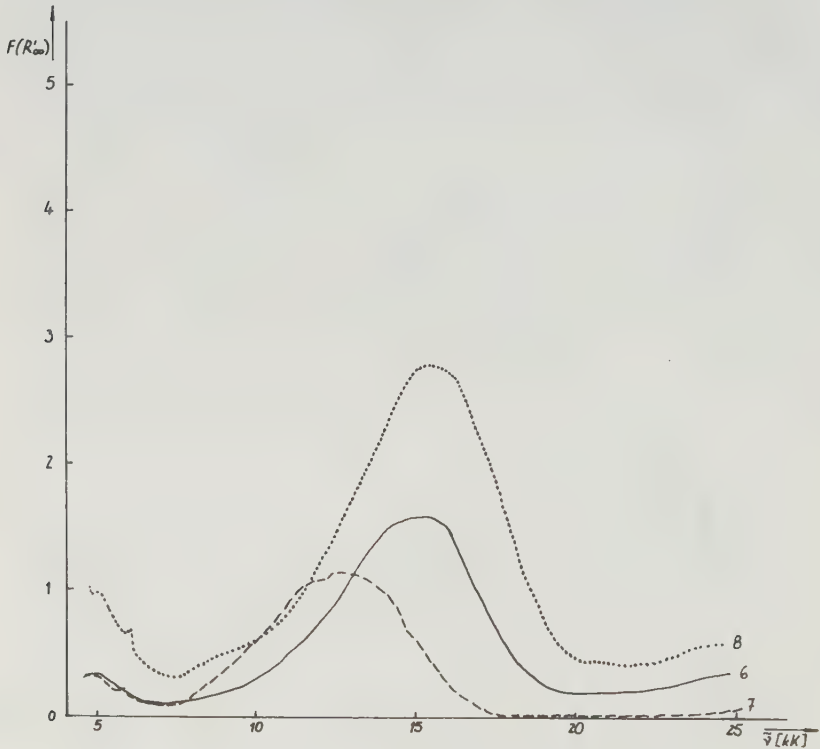


Abbildung 6: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_2$

6: R = i-Butyl

7: R = neo-Pentyl

8: R = Benzyl

eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (s. auch Kapitel 3.3.2), sodaß diese Ursache für die Bandenaufspaltung ausgeschlossen werden kann.

Eine befriedigende Interpretation der experimentellen Spektren kann unter der Annahme einer tetragonal gestreckten Struktur gegeben werden. Dabei wird die Differenz beider

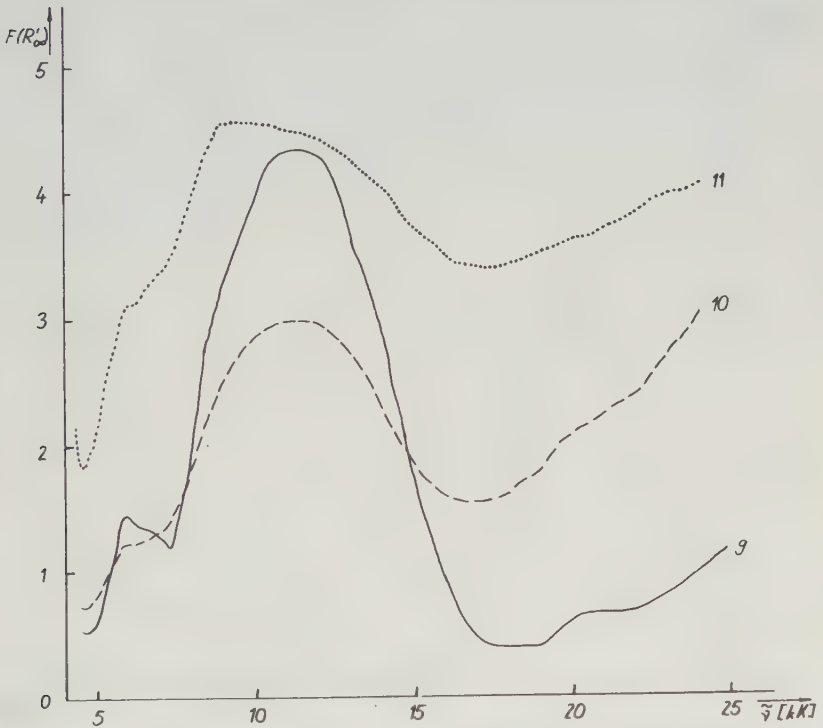


Abbildung 7: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_2$

- 9: R = i-Propyl
- 10: R = s-Butyl
- 11: R = 2-Pentyl

Banden, in Tabelle 8 als "Verzerrung" bezeichnet, als Maß für die Abweichung von der regulären oktaedrischen Struktur benutzt.

Aus zwei Banden können die zur Charakterisierung einer tetragonal verzerrten Struktur notwendigen drei Parameter ( $10 Dq$ ,  $Ds$ ,  $Dt$ ) nicht berechnet werden [111], auch gibt es in gestreckten Strukturen keinen einzelnen Übergang, der die

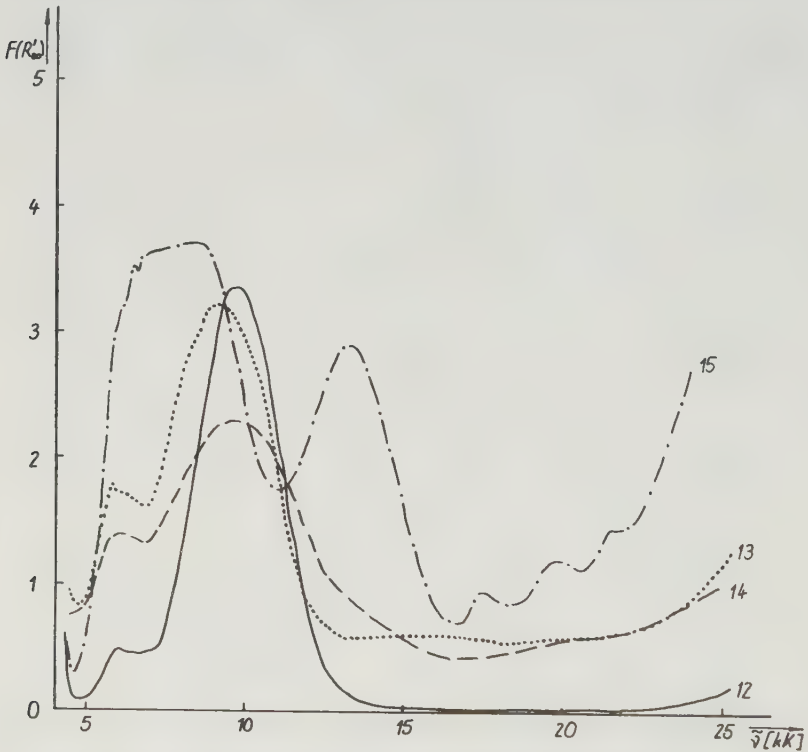


Abbildung 8: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $Fe(OR)_2$

12: R = t-Butyl

13: R = 1,1-Dimethylpropyl

14: R = 1-Adamantyl

15: R = Triethylmethyl

Ligandenfeldaufspaltung angibt. Um diesen Wert wenigstens qualitativ abschätzen zu können, wurde der Mittelwert beider Banden als der Ligandenfeldaufspaltung proportional ( $\sim 10 Dq$ ) angenommen. Dieser Wert ist ebenfalls in Tabelle 8 angegeben.

Bei der Beurteilung der aus den Spektren gewonnenen Daten müssen zwei Effekte betrachtet werden:

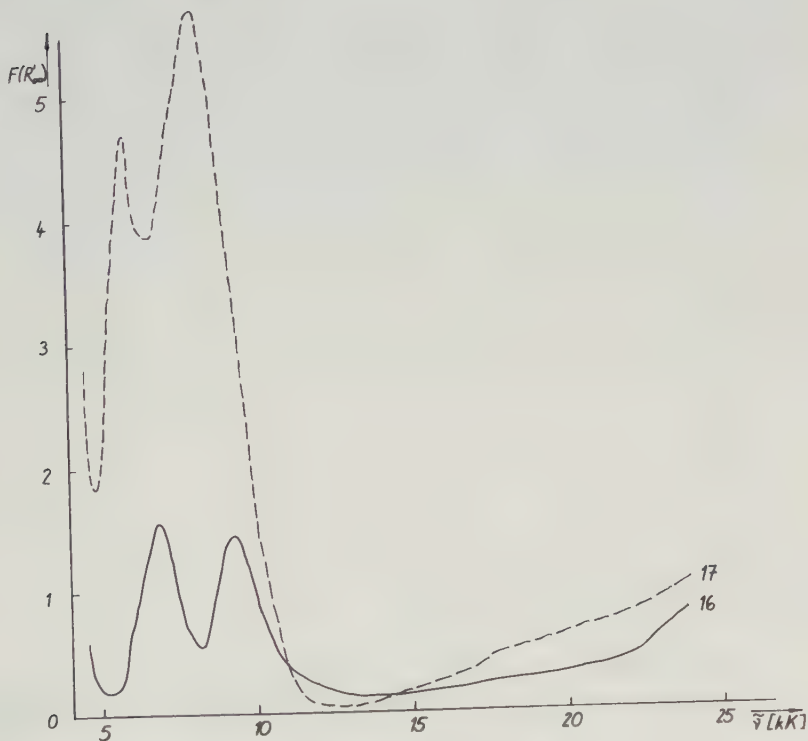


Abbildung 9: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $Fe(OR)_2$

16: R = Triphenylmethyl

17: R = Triphenylsilyl

- (i) der induktive Effekt der CH-Gruppen bzw. Aromaten;
- (ii) der sterische Effekt durch die unterschiedliche Größe der Reste R.

Die Wirkung des induktiven Effektes (+I) läßt sich an den Reihen der primären (Nr. 1 bis 5), sekundären (Nr. 9 bis 11) und tertiären Reste (Nr. 12 bis 15) ablesen Die Zunahme an

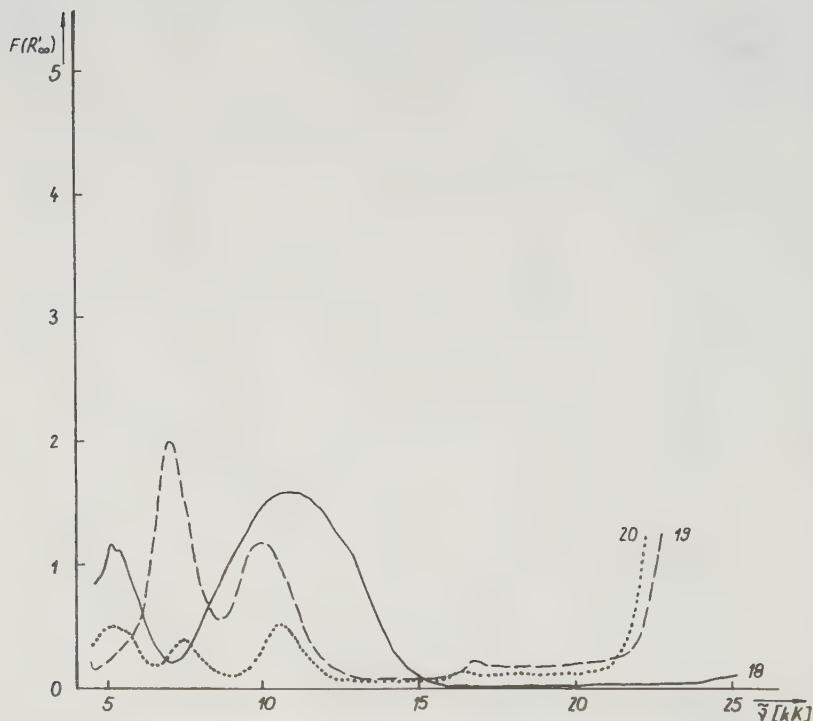


Abbildung 10: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_2$

18: R = Phenyl

19: R = 2,6-Di-t-butylphenol

20: R = 2,4,6-Tri-t-butylphenol

$\text{CH}_2$ -Gruppen führt zu einer Zunahme an Elektronendichte am Sauerstoff und damit zu einer Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung. Die Verzerrung nimmt dabei bei den primären Resten ab<sup>a)</sup>. Dies stimmt überein mit einer Aufweitung der

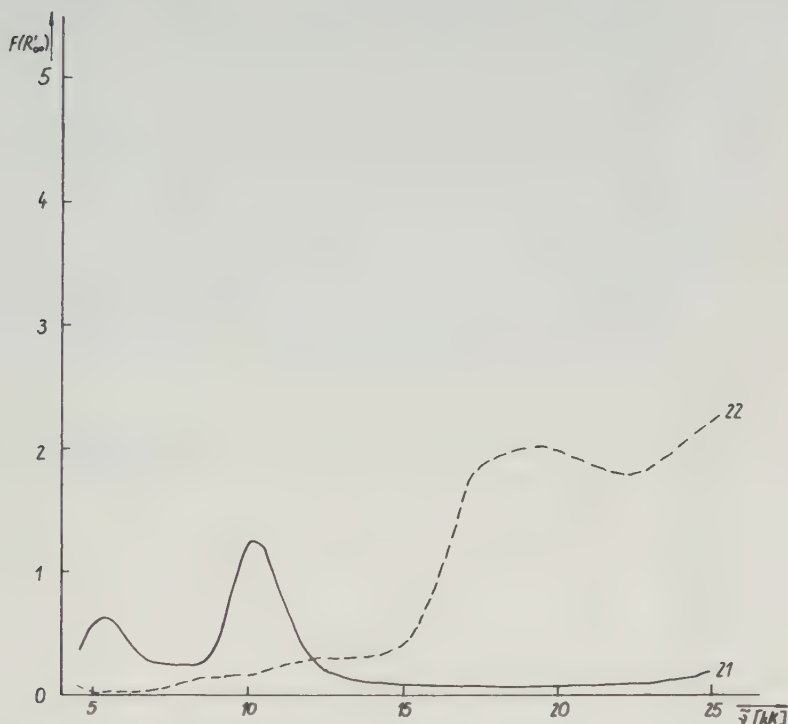


Abbildung 11: Reflexspektren der Eisen-II-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_2$   
21:  $\text{R} = 2\text{-Chlorethyl}$   
22:  $\text{R} = 2\text{-Benzaldehydyl}$

a) Das Methylderivat weicht von diesem Schema ab. Auch in anderen Systemen, z.B. bei Mangan-II-alkoxiden [27], wurde eine Ausnahmestellung dieser Spezies festgestellt.

Tabelle 8: Bandenlagen von Eisen-II-alkoxiden

| Nr. a) | R in Fe(OR) <sub>2</sub> | <sup>5</sup> E → <sup>5</sup> A <sub>1</sub> | <sup>5</sup> E → <sup>5</sup> B <sub>1</sub> | Verzerrung b) | ~10Dq b) |
|--------|--------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|----------|
| 1      | Methyl                   | 8,9                                          | 12,2                                         | 3,3           | 10,6     |
| 2      | Ethyl                    | 8,6                                          | 13,3                                         | 4,7           | 11,0     |
| 3      | n-Propyl                 | 9,0                                          | 13,7                                         | 4,7           | 11,4     |
| 4      | n-Butyl                  | 9,5                                          | 13,4                                         | 3,9           | 11,5     |
| 5      | n-Pentyl                 | 10,6                                         | 14,2                                         | 3,6           | 12,4     |
| 6      | i-Butyl                  | 13,5                                         | 15,5                                         | 2,0           | 14,5     |
| 7      | neo-Pentyl               | 11,6                                         | 13,8                                         | 2,2           | 12,7     |
| 8      | Benzyl                   | 14,2                                         | 15,9                                         | 1,7           | 15,1     |
| 9      | i-Propyl                 | 9,7                                          | 12,5                                         | 2,8           | 11,1     |
| 10     | s-Butyl                  | 9,5                                          | 13,1                                         | 3,6           | 11,3     |
| 11     | 2-Pentyl                 | 9,5                                          | 13,9                                         | 4,4           | 11,7     |
| 12     | t-Butyl                  | 8,9                                          | 10,4                                         | 1,5           | 9,7      |

|    |                               |     |      |     |      |
|----|-------------------------------|-----|------|-----|------|
| 13 | 1,1-Dimethylpropyl            | 8,2 | 10,4 | 2,2 | 9,3  |
| 14 | 1-Adamantyl                   | 8,8 | 13,3 | 4,5 | 11,1 |
| 15 | Triethylmethyl                | 8,5 | 13,3 | 4,8 | 10,9 |
| 16 | Triphenylmethyl <sup>c)</sup> | 6,8 | 9,2  | 2,4 | 8,0  |
| 17 | Triphenylsilyl <sup>c)</sup>  | 5,9 | 8,2  | 2,3 | 7,1  |
| 18 | Phenyl                        | 9,8 | 11,7 | 1,9 | 10,8 |
| 19 | 2,6-Di-t-butylphenyl          | 6,9 | 10,0 | 3,1 | 8,5  |
| 20 | 2,4,6-Tri-t-butylphenyl       | 7,4 | 10,6 | 3,2 | 9,0  |
| 21 | 2-Chlorethyl                  | 5,3 | 10,1 | 4,8 | 7,7  |
| 22 | 2-Benzaldehydyl               | -   | -    | -   | -    |

a) Nummerierung wie in Tabelle 7

b) Definition s. Text

c) als Komplex mit einem THF koordiniert

tetragonal gestreckten Struktur in der xy-Ebene, während die weiter entfernten Liganden in der z-Richtung von der Zunahme der Kettenlänge nicht so stark beeinflußt werden. Die Substitution eines H-Atoms durch Chlor (Vergleich der Verbindungen  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Nr. 2 und  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$ , Nr. 21) führt bei gleicher Verzerrung zu einer starken Herabsetzung der Ligandenfeldaufspaltung durch die Verminderung bzw. Umkehrung des +I-Effektes.

Die i-Butyl-, neo-Pentyl- und Benzyllderivate (Nr. 6 bis 8) zeigen eine relativ geringe Verzerrung bei starker Liganden-

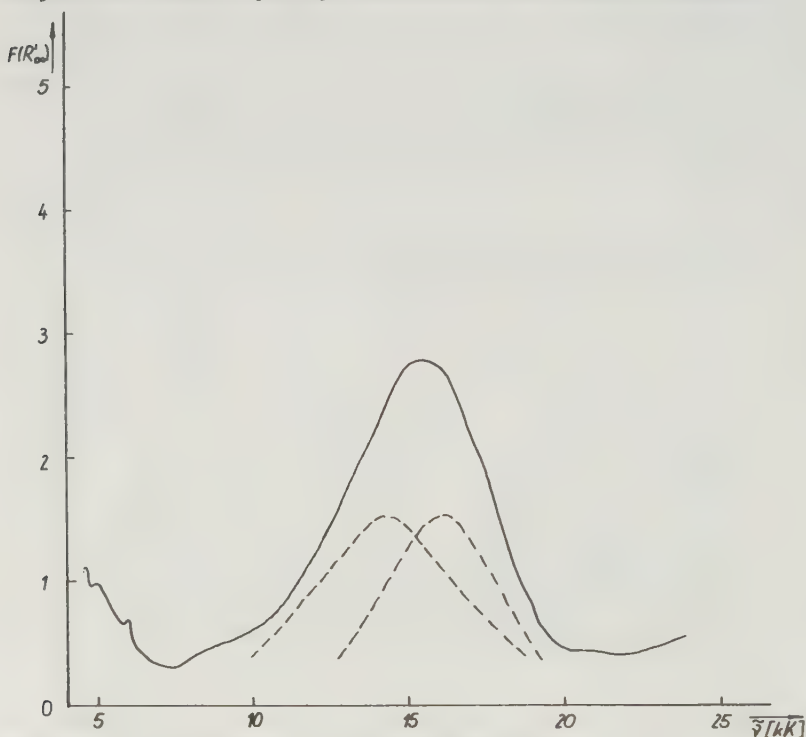
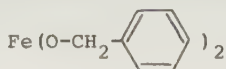


Abbildung 12: Beispiel einer Spektrenauflösung



feldaufspaltung, was darauf hindeutet, daß insbesondere der Raumanspruch der Liganden in unmittelbarer Nähe des Zentralatoms für die Struktur der Verbindung ausschlaggebend ist.

Bei den Phenylderivaten nimmt die Verzerrung durch eine Substitution am Phenylring wie erwartet zu, unterscheidet sich dann aber bei der 2,6-Di-*t*-butylphenyl- und der 2,4,6,-Tri-*t*-butylphenylverbindung nicht mehr.

Ein Vergleich der Triphenylmethyl- und Triphenylsilylverbindungen (Nr. 16 und 17) zeigt, daß die Elektronendichte am Sauerstoff durch Silizium im Vergleich zu Kohlenstoff erniedrigt wird. Auch hier bleibt die Verzerrung gleich.

Das 2-Benzaldehydderivat (Nr. 22) schließlich läßt sich in das hier vorgeschlagene Schema nicht ohne weiteres einordnen.

Sein Reflexspektrum (Abbildung 11) weicht von denen der anderen Verbindungen so stark ab, daß eine gänzlich andere Symmetrie angenommen werden muß, die evtl. darin begründet ist, daß das 2-Benzaldehydyl als zweizähniger Ligand wirken kann.

## 5.2 Eisen-III-alkoxide

### 5.2.1 Darstellung

Eine Darstellungsmethode für  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ist bereits seit langem bekannt [112,113]. 1929 wurde diese Verbindung zum ersten Mal rein hergestellt und beschrieben [114].

BRADLEY et al. [115,116] haben eine große Anzahl Eisen-III-alkoxide dargestellt und geben Farben, Siedepunkte und experimentelle Molmassen (ebullioskopisch in Benzol) an. In diesen Arbeiten, ebenso wie bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen [117-120], werden jedoch Verbindungen beschrieben, die - unbeschadet befriedigender Analysenergebnisse - offenbar durch Luftfeuchtigkeit/Sauer-

Tabelle 9: Eisen-III-alkoxide

| Nr. | R in $\text{Fe}(\text{OR})_3$ | Farbe-Erscheinungsform | bisher beschrieben in              |
|-----|-------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1   | Methyl                        | gelbgrün - fest        | gelb-orange - fest [107, 115]      |
| 2   | Ethyl                         | gelb - fest            | dunkelbraun - fest [113, 114, 117] |
| 3   | n-Propyl                      | gelb - fest            | braun - fest [115]                 |
| 4   | n-Butyl                       | gelb - fest            | braun-flüssig [115, 118]           |
| 5   | i-Propyl                      | gelb - fest            | (dunkel)braun - fest [115, 116]    |
| 6   | s-Butyl                       | gelbgrün - zähflüssig  | a) [116]                           |
| 7   | t-Butyl                       | gelbgrün - fest        | braun - fest [116]                 |
| 8   | 1,1-Dimethylpropyl            | gelbgrün - fest        | a) [116]                           |
| 9   | Triethylmethyl                | gelbbraun - fest       | dunkelrot - flüssig [116]          |
| 10  | neo-Pentyl                    | gelb - fest            | braun - fest [115]                 |
| 11  | Phenyl                        | dunkelrot - fest       | -                                  |

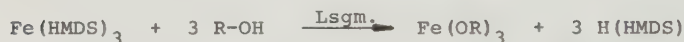
|    |                              |                  |                       |
|----|------------------------------|------------------|-----------------------|
| 12 | Triphenylmethyl              | gelbbraun - fest | -                     |
| 13 | Triphenylsilyl <sup>b)</sup> | hellgelb - fest  | -                     |
| 14 | Benzyl                       | grün - fest      | -                     |
| 15 | 2-Chlorethyl                 | gelb - fest      | braun - flüssig [120] |

a) in [116] werden hierzu keine Angaben über Farben und Erscheinungsform gemacht.

b) als Komplex mit einem THF koordiniert.

stoff zumindest teilweise zersetzt sind. So werden alle Derivate primärer und sekundärer Alkohole als (dunkel) braune Festkörper oder Flüssigkeiten beschrieben, die Derivate sterisch gehinderter Alkohole sogar als dunkelrote Flüssigkeiten. Eine Ausnahme bildet hierbei das  $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ , das von verschiedenen Arbeitsgruppen als gelbes bis oranges Produkt dargestellt wurde [107,115]. In jüngerer Zeit wurden zwei weitere Alkoxide dargestellt mit  $\text{R} = 1\text{-Adamantyl}$  und  $1\text{-Adamantylmethyl}$  [121] sowie ein  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -enthaltendes Doppelalkoxid [122], die als hellbeige bis gelb beschrieben werden.

Durch die in Kapitel 4.3 angegebene neue Synthese für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  stand eine genügend große Menge dieser Verbindung zur Verfügung, um durch Alkoholyse Eisen-III-alkoxide in großer Reinheit darzustellen:



Die in [114-120] angegebenen Farben und teilweise Konsistenzen (Flüssigkeiten/Öle) konnten dabei nicht bestätigt werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Die Eisen-III-alkoxide werden allgemein als gelbe bis grüne Festkörper erhalten (Ausnahme: das Phenylderivat ergibt dunkelrote glänzende Kristalle). Erst durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entstehen braune ölige Produkte. Die Empfindlichkeit der noch lösungsmittelfeuchten Substanzen ist dabei deutlich größer als die der getrockneten. Die von BRADLEY et al. in [115,116,123] angegebenen Siedepunkte für die von ihnen hergestellten Alkoxide sind die Werte für die teilweise zersetzten (hydrolysierten) Produkte. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Eisen-III-alkoxide schmelzen unter Zersetzung, sind aber bis zu  $200^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar nicht flüchtig, während die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzten Proben bei den unterschiedlichsten Temperaturen

destillieren/sublimieren<sup>a)</sup>. Die Zusammensetzung dieser Produkte ist bisher noch nicht untersucht worden.

Von den sehr stark sterisch gehinderten 2,6-Di-*t*-butylphenol und 2,4,6-Tri-*t*-butylphenol konnten keine Derivate isoliert werden. Reaktionsversuche in Benzol beließen die Ausgangsverbindung unverändert, während Reaktionen ohne Lösungsmittel bei 140°C zu gelbgrünen Flüssigkeiten führen, aus denen bei Destillationsversuchen das entsprechende Phenol (mit Verunreinigungen) abdestilliert.

Bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  mit Salicylaldehyd entsteht nicht das erwartete 2-Benzaldehydderivat, sondern eine Verbindung, die weiterhin  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und Stickstoff im Verhältnis 1:3 und kein  $\text{Fe}^{\text{II}}$  enthält. Die Molmasse dieser Verbindung muß (nach den Eisen- und Stickstoffanalysen) bei ca. 1000 liegen. Dies würde theoretisch der Komplexierung von vier Salicylaldehydmolekülen entsprechen, was aber nach den Ergebnissen der Komplexierungsversuche mit  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  mit anderen Liganden (s. Kapitel 4.3) als eher unwahrscheinlich angesehen werden muß.

Die Löslichkeit der Eisen-III-alkoxide in organischen Lösungsmitteln ist sehr viel größer als die der Eisen-II-alkoxide. Auch Produkte mit kleinen Resten R sind bereits in Benzol löslich, solche mit sterisch gehinderten Resten lösen sich z. T. auch in Pentan (s. Tabelle 10).

---

a) Ein ähnliches Verhalten hat GEYER-LIPPMANN [26] bei Vanadium-III-alkoxiden bemerkt.

Tabelle 10: Löslichkeiten von Eisen-III-alkoxiden

| Nr. <sup>a)</sup> | R in Fe(OR) <sub>3</sub> | THF | Löslichkeit <sup>b)</sup><br>Benzol | in<br>Pentan |
|-------------------|--------------------------|-----|-------------------------------------|--------------|
| 1                 | Methyl                   | -   | -                                   | -            |
| 2                 | Ethyl                    | +   | +                                   | -            |
| 3                 | n-Propyl                 | +   | +                                   | -            |
| 4                 | n-Butyl                  | +   | +                                   | -            |
| 5                 | i-Propyl                 | ++  | ++                                  | +            |
| 6                 | s-Butyl                  | ++  | ++                                  | +            |
| 7                 | t-Butyl                  | ++  | ++                                  | +            |
| 8                 | 1,1-Dimethylpropyl       | ++  | ++                                  | +            |
| 9                 | Triethylmethyl           | ++  | ++                                  | +            |
| 10                | neo-Pentyl               | +   | +                                   | +            |
| 11                | Phenyl                   | +   | +                                   | -            |

|    |                              |    |    |   |
|----|------------------------------|----|----|---|
| 12 | Triphenylmethyl              | +  | +  | - |
| 13 | Triphenylsilyl <sup>c)</sup> | ++ | ++ | - |
| 14 | Benzyl                       | +  | +  | - |
| 15 | 2-Chlorethyl                 | ++ | +  | - |

a) Nummerierung wie in Tabelle 9

b) -: unlöslich, +: löslich, ++: gut löslich

c) als Komplex mit einem THF komplexiert

### 5.5.2 Struktur und Reflexspektren

Ebullioskopische [115] und in einigen Fällen auch kryoskopische Untersuchungen [117] haben gezeigt, daß die Eisen-III-derivate der primären Alkohole in Lösung trimer sind. Für sterisch anspruchsvollere Spezies wurden Werte gefunden, die Dimere und zumindest teilweise auch Monomere wahrscheinlich machen [116]. Durch magnetische Untersuchungen von ADAMS et al. [117,118] wurde die trimere Struktur der geradkettigen Derivate bestätigt. Sie schlagen eine zyklische Struktur aus drei  $\text{FeO}_4$ -Tetraedern vor (s. Abbildung 13) mit  $D_{3h}$ -Symmetrie

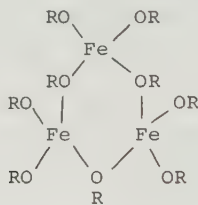


Abbildung 13: Struktur der trimeren Eisen-III-alkoxide (Nach [118]).

Von den dargestellten Eisen-III-alkoxiden konnten mit Ausnahme des s-Butylderivats Spektren im NIR/VIS aufgenommen werden (Abbildungen 14 bis 17). Neben den CH-Ober- und Kombinationsschwingungen im NIR (s. Tabelle 1) zeigen sie in der Regel wegen des Fehlens von charge-transfer-Banden in diesem Bereich den energieärmsten spinverbotenen d-d-Übergang ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ ). Die Zuordnung zu diesem Übergang ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Bandenlagen von Eisen-III-alkoxiden

| Nr. <sup>a)</sup> | R in Fe(OR) <sub>3</sub>     | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (G) [kK] |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| 1                 | Methyl                       | 11,1                                   |
| 2                 | Ethyl                        | 12,1                                   |
| 3                 | n-Propyl                     | 10,1                                   |
| 4                 | n-Butyl                      | 9,7                                    |
| 5                 | i-Propyl                     | 11,3                                   |
| 6                 | s-Butyl                      | -                                      |
| 7                 | t-Butyl                      | 12,1                                   |
| 8                 | 1,1-Dimethylpropyl           | 12,7 <sup>b)</sup>                     |
| 9                 | Triethylmethyl               | 12,7                                   |
| 10                | neo-Pentyl                   | 10,6                                   |
| 11                | Phenyl                       | 10,0 <sup>b)</sup>                     |
| 12                | Triphenylmethyl              | 10,3                                   |
| 13                | Triphenylsilyl <sup>c)</sup> | - <sup>d)</sup>                        |
| 14                | Benzyl                       | 15,1                                   |
| 15                | 2-Chlorethyl                 | 10,1                                   |

a) gleiche Nummerierung wie Tabelle 9

b) Schulter

c) als Komplex mit einem THF koordiniert

d) keine Zuordnung möglich

In der Reihe der primären Reste R überwiegt der sterische Einfluß den elektronischen (+I-Effekt): mit zunehmender Kettenlänge wird der Übergang nach niedrigerer Energie verschoben<sup>a)</sup>. Ein Vergleich der Verbindungen  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_3$  zeigt wiederum - wie bei den entsprechenden Eisen-II-alkoxiden - den Einfluß der Abnahme des +I-Effektes.

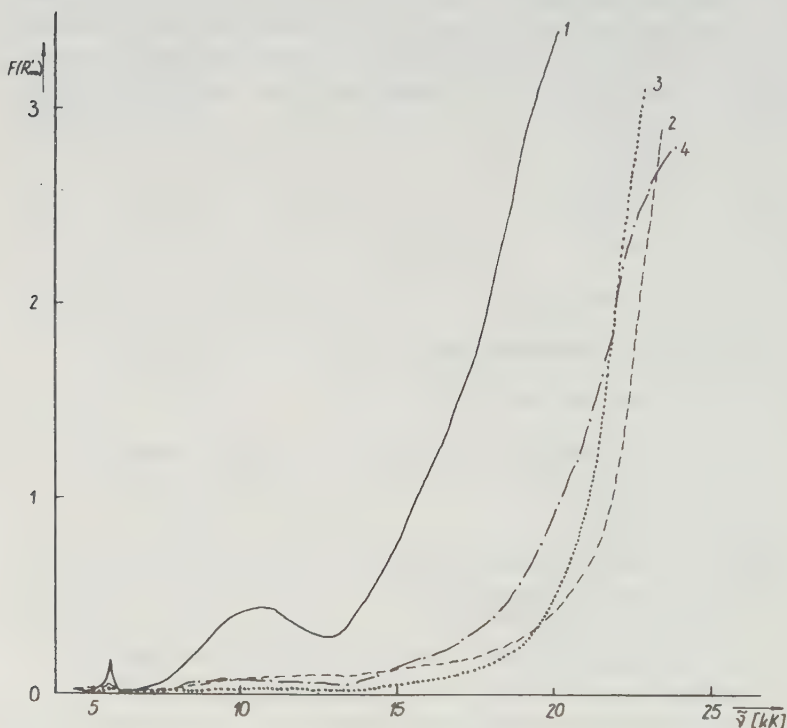


Abbildung 14: Reflexspektren der Eisen-III-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_3$

1: R = Methyl      3: R = n-Propyl

2: R = Ethyl      4: R = n-Butyl

a) Die Reihenfolge des Methyl- und des Ethylderivats ist - wie schon bei den Eisen-II-alkoxiden - vertauscht.

Beim Übergang von primären zu sekundären und tertiären Resten ist durch das Anwachsen des +I-Effektes eine Verschiebung zu höherer Energie zu beobachten. Sterische Effekte spielen hier offensichtlich keine große Rolle, ebenso wie innerhalb der Reihe der tertiären Reste (Nr. 7 bis 9).

Die neo-Pentyl-, Phenyl- und Triphenylmethylverbindungen (Nr. 10 bis 12) zeigen die nach ihren I-Effekten zu erwar-

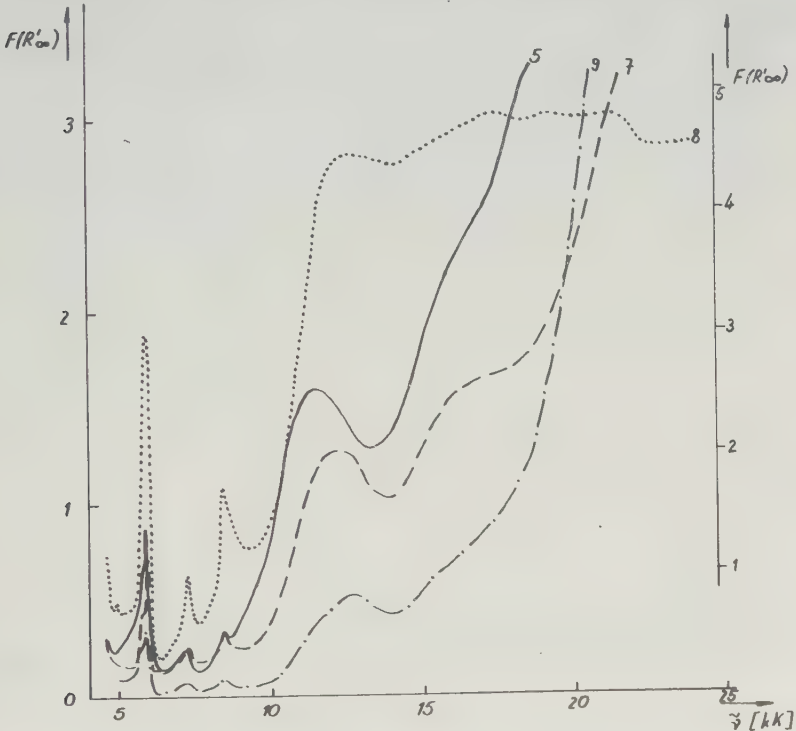


Abbildung 15: Reflexspektren der Eisen-III-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_3$

5: R = i-Propyl

7: R = t-Butyl

8: R = 1,1-Dimethylpropyl (rechte Ordinate)

9: R = Triethylmethyl

tenden Werte, während das Benzylderivat - ebenfalls in Analogie zu der entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindung - eine unerwartet hohe Energie für den d-d-Übergang aufweist.

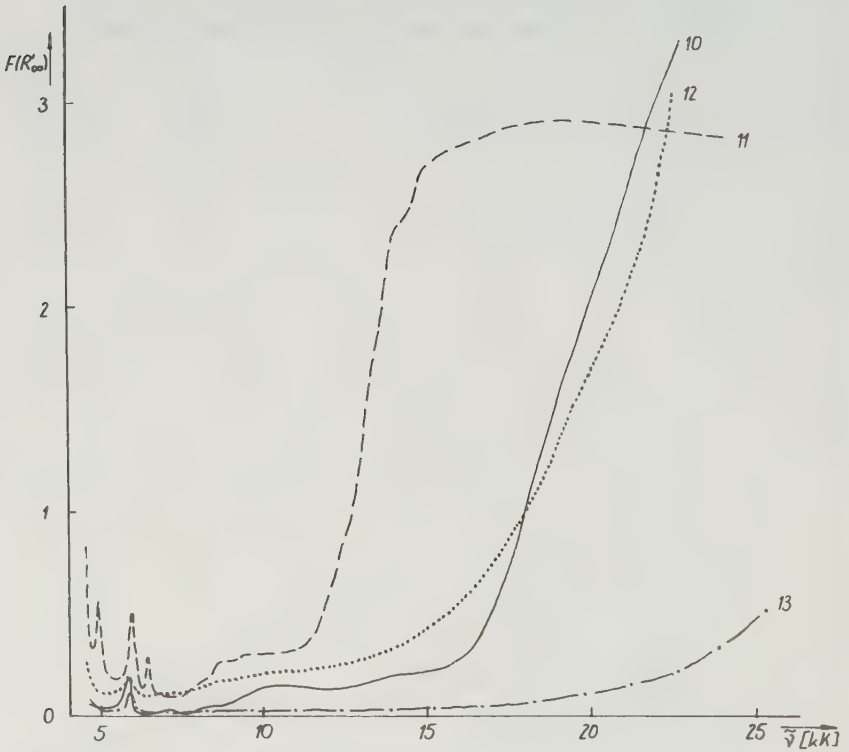


Abbildung 16: Reflexspektren der Eisen-III-alkoxide  $\text{Fe}(\text{OR})_3$

10: R = neo-Pentyl

11: R = Phenyl

12: R = Triphenylmethyl

13: R = Triphenylsilyl

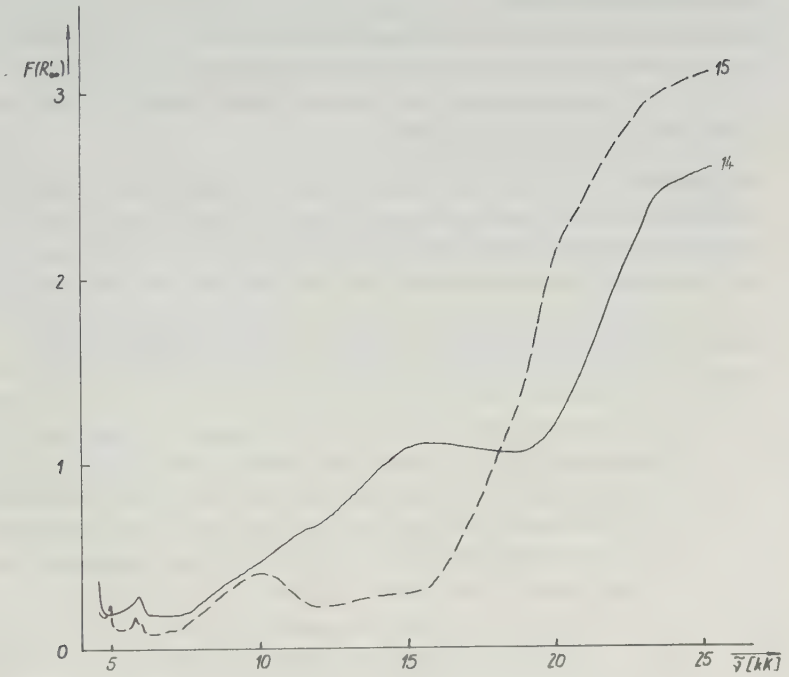


Abbildung 17: Reflexspektren der Eisen-III-alkoxide  $Fe(OR)_3$

14: R = Benzyl

15: R = 2-Chlorethyl

## 6. Eisenoberflächenverbindungen

### 6.1 Einführung und Literaturübersicht

Bei der Darstellung von Eisenkatalysatoren wird in der Regel darauf Wert gelegt, fein verteiltes elementares Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) bzw. Eisenoxide auf der Oberfläche eines Trägers zu erhalten [124-132], wobei die Eisenkonzentration in der Regel weit über einer monomeren Bedeckung der Trägeroberfläche liegt. Demzufolge sind Wechselwirkungen mit dem Träger nicht erwünscht und spielen eine untergeordnete Rolle. Untersuchungen über Eisenoberflächenverbindungen ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) sind deshalb relativ selten [133-139].

REBENSTORF [136] schlägt aufgrund von IR Messungen an Komplexen und aus dem Adsorptionsverhalten für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  eine zweibeinige Oberflächenverbindung vor und leitet darüberhinaus aus Mössbauer-Untersuchungen, IR-Spektren und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Analysen [138-139] eine koordinativ ungesättigte Eisen-III-oberflächenverbindung ab. Allerdings müssen diese Ergebnisse aus mehreren Gründen kritisch betrachtet werden:

- (i) Es wurde entweder Eisen nur nach Oxidation als  $\text{Fe}^{3+}$  analysiert [136], wobei eine Aussage über den vorherigen Zustand nicht mehr möglich ist, oder es wurde nur  $\text{Fe}^{2+}$  bestimmt [138] und das dabei nicht erfaßte Eisen als  $\text{Fe}^{3+}$  gerechnet, was nach den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht ohne weiteres zulässig ist, weil bei aktivierten Proben ein gewisser Anteil weder als  $\text{Fe}^{2+}$  noch als  $\text{Fe}^{3+}$  gefunden wurde (siehe weiter unten). Dieser Effekt wurde auch schon bei anderen Systemen beobachtet (z.B.  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  in [28]).
- (ii) Die IR-Messungen wurden am Presslingen durchgeführt, die erst nach der Präparation in der IR-Zelle aktiviert wurden, während die Analysen an anders dargestellten Proben durchgeführt wurden (insbesondere auch die Untersuchungen zur Stöchiometrie der Komplexbildung) [139].

- (iii) Die IR-Messungen wurden an Proben durchgeführt, die nur  $\sim 0,35$  mg Gesamteisen enthielten und bei  $900^{\circ}\text{C}$  und  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar in einer Halterung aus Chromdraht behandelt wurden. Naturgemäß sind solche kleinen Substanzmengen besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen.

Die Angaben von VOROBEEV et al. [135] sind sehr spärlich und beschränken sich im wesentlichen darauf, daß Eisen, das nicht für die Bildung von Oberflächenverbindungen verbraucht wird, oberhalb  $600^{\circ}\text{C}$  als Oxid vorliegt.

Auch die Daten in den Patenten von ORZECOWSKI et al. [133,134] sind verständlicherweise nicht sehr detailliert. Die Bildung der Oberflächenverbindungen wird hier durch die Reaktion von  $\text{FeCl}_3$  mit alkalimetalliertem Silicagel bei niedrigen Temperaturen beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Träger ausschließlich Silicagel "Merck 7733" benutzt, das - insbesondere für metallorganische Dotierungen - bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt wurde. Als Dotierungssubstanzen wurden Eisen-II- und Eisen-III-Verbindungen bei den unterschiedlichsten Bedingungen (mit und ohne Feuchtigkeits-/Sauerstoffausschluß) verwendet. Nach Trocknung der Dotierungen wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen thermisch aktiviert.

## 6.2 Dotierungen mit Eisenchloriden

### 6.2.1 Dotierungsmethoden

Um die Metallverbindungen aus einer Lösung auf einen Träger aufzubringen, können unterschiedliche Wege beschritten werden:

- durch Physisorption an den Träger wird eine gewisse Menge der Metallverbindung aus der Lösung aufgenommen; der dotierte Träger wird durch Filtration von der überschüssigen Lösung getrennt.

- das Lösungsmittel wird abgezogen, so daß die gesamte in der Lösung vorhandene Menge an Metallverbindung auf dem Träger niedergeschlagen wird.

Im Hinblick auf die metallorganischen Dotierungen (die gesamte Menge an Eisenverbindung wird in der Regel innerhalb kurzer Zeit vom Träger adsorbiert, siehe 6.6.3) wurde auch für alle Dotierungen mit Eisenhalogeniden der zweite Weg gewählt. Dabei werden je nach Art der Dotierungsbedingungen verschiedene getrocknete Produkte erhalten, die sich auch nach der weiteren Behandlung (Aktivierung) noch unterscheiden:

- (i) Dotierungsmethode A: "Atmosphärische Bedingungen", d.h. als Lösungsmittel wird normales destilliertes Wasser verwendet, das Silicagel ist getrocknet, aber nicht frei von physisorbiertem Wasser und nicht sauerstofffrei, die getrockneten Proben werden an Luft aufbewahrt.

Es entstehen aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen grüne homogene Produkte, deren  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt nur noch etwa 10% der eingesetzten  $\text{Fe}^{2+}$ -Menge ausmacht. Aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Dotierungen entstehen gelbe inhomogene Produkte.

- (ii) Dotierungsmethode B: "Trockene Bedingungen", d.h. Ethanol und Ether als Lösungsmittel sind getrocknet, das Silicagel ist bei  $200^\circ\text{C}$  im Argonstrom getrocknet und damit frei von physisorbiertem Wasser [140-141] und Sauerstoff. Die getrockneten Proben werden unter Argon aufbewahrt.

Es entstehen aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen hellgelbe homogene Produkte, aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen gelbe homogene Produkte.

- (iii) Dotierungsmethode C: "Sauerstofffreie Bedingungen", d.h. die Lösungsmittel sind sauerstofffrei (Ethanol und Ether außerdem getrocknet), das Silicagel ist bei  $200^\circ\text{C}$  im Argonstrom getrocknet (frei von physisorbiertem Wasser und Sauerstoff), die getrockneten Proben werden unter Argon aufbewahrt.

Es entstehen aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen weiße homogene Produkte, aus  $\text{FeCl}_3$  Dotierungen gelbgrüne homogene Produkte.

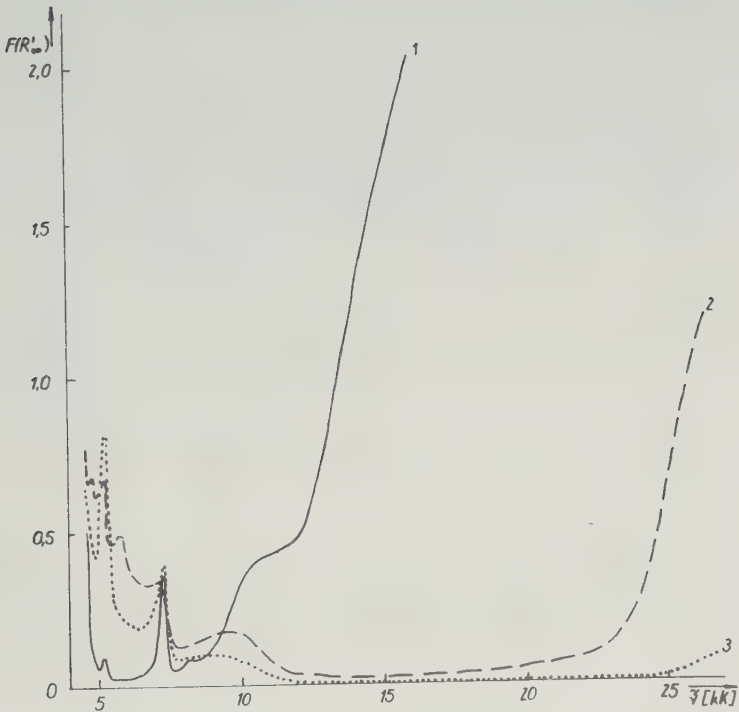


Abbildung 18: Reflexspektren von getrockneten Eisen-II-chloriddotierungen

- 1: Dotierungsmethode A ( $80^\circ\text{C}/16 \text{ mbar}/16 \text{ h}$ , 0,91% Fe)
- 2: Dotierungsmethode B ( $\text{RT}/(1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}/3 \text{ h}$ , 1,07% Fe)
- 3: Dotierungsmethode C ( $60^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}/3 \text{ h}$ , 1,09% Fe)

Die Reflexspektren der einzelnen Produkte sind in den Abbildungen 18 und 19 gegenübergestellt.

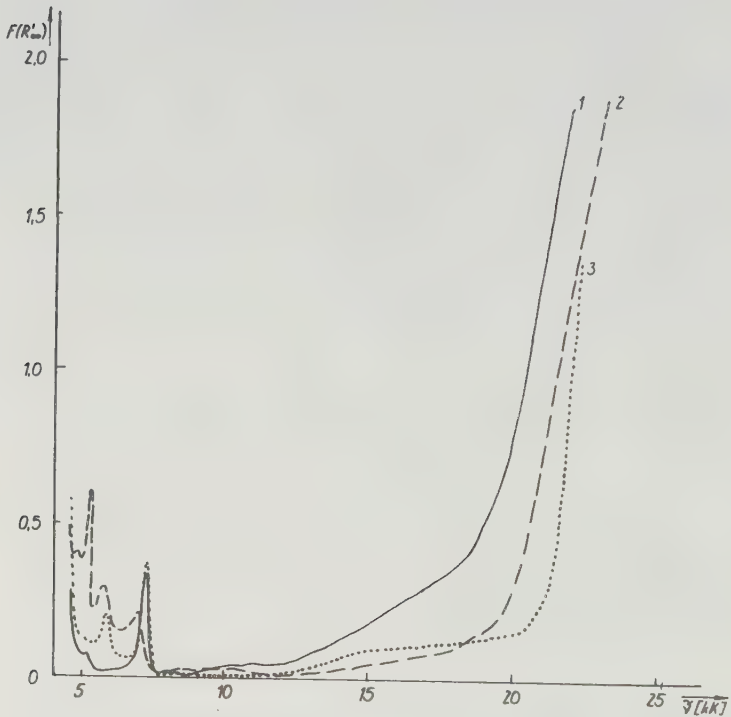


Abbildung 19: Reflexspektren von getrockneten Eisen-III-chloriddotierungen

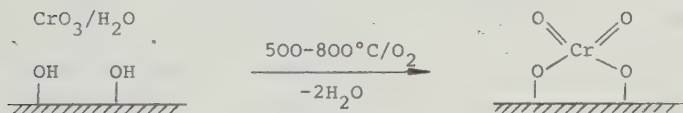
- 1: Dotierungsmethode A ( $80^{\circ}\text{C}/16 \text{ mbar}/16 \text{ h}$ , 1,02% Fe)
- 2: Dotierungsmethode B ( $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}/3 \text{ h}$ , 0,67 % Fe)
- 3: Dotierungsmethode C ( $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}/3 \text{ h}$ , 1,17% Fe)

## 6.2.2 Aktivierungen

### 6.2.2.1 Allgemeines

Während des Aktivierungsschrittes wird aus den getrockneten Dotierungen, bei denen die Metallverbindung auf der Oberfläche des Trägers dispergiert ist, die Oberflächenverbindung gebildet.

In Systemen, bei denen zur Dotierung Metallsauerstoffverbindungen in hohen Oxidationsstufen verwendet werden (z.B.  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [142],  $\text{V}^{\text{V}}$  [143],  $\text{Mn}^{\text{IV/VII}}$  [144]), findet dieser Aktivierungsschritt in einer Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C statt<sup>a)</sup>, z.B.,

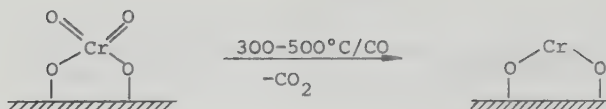


Es wird unter Wasserabspaltung das gemischte Anhydrid gebildet<sup>b)</sup>.

Zur Darstellung der koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung schließt sich daran ein Reduktionsschritt an, in dem das Übergangsmetall in reduzierender Atmosphäre ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  usw.) bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C zu einer niedrigen Oxidationsstufe ( $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{III}}$ ) reduziert wird, z.B.

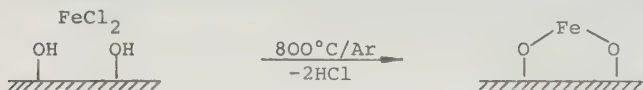
a) Schon bei Raumtemperatur entsteht teilweise eine Oberflächenverbindung

b) Es sind auch komplexere Oberflächenspezies möglich, die hier jedoch nicht betrachtet werden sollen.



Im Falle der wässrigen Dotierung mit  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  [144] wird durch den Oxidations/Reduktionszyklus keine Oberflächenverbindung gebildet, sondern es entsteht fein verteiltes  $\text{MnO}$  auf der Trägeroberfläche.

Bei der Verwendung von Metallverbindungen in niedriger Oxidationsstufe - in dieser Arbeit Eisen-II- und Eisen-III-verbindungen - wird beim Aktivierungsschritt auch die koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindung gebildet, der Reduktionsschritt entfällt:



Als Medium für diese Aktivierung dient dabei ein Gas oder auch Vakuum [28,136,144-146]. Um möglichst homogene Oberflächenverbindungen zu erhalten, wurden alle Aktivierungen im Rahmen dieser Arbeit in einem Quatzwirbelbett im nachgereinigten Gasstrom durchgeführt.

#### 6.2.2.2 Aktivierungen in Argon

Die naheliegenden Versuche, aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen zweibeinige und aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen dreibeinige Eisenoberflächenverbindungen zu bilden, führen zu dem überraschenden Ergebnis, daß in beiden Fällen nahezu das gleiche Produkt gebildet wird (Dotierungsmethode A): es ist bei Aktivierungen  $800/\text{Ar}/1^{\text{a)}$  jeweils ein beträchtlicher  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil nachweisbar, die Reaktionen mit Liganden (z.B. CO) sind

a) Diese Schreibweise für die Aktivierungsdaten wird generell verwendet und bedeutet  $T_{\text{akt.}}/\text{Gas}/t_{\text{akt.}}$ .

qualitativ gleich, die Reflexspektren praktisch identisch. Gleichzeitig wird bei der Aktivierung beider Dotierungen ein ähnlicher Verlauf durch die einzelnen Aktivierungsstufen beobachtet: die Proben sind bei 400/Ar/1 und 600/Ar/1 dunkler als die Ausgangsverbindungen und werden erst bei 800/Ar/1 wieder heller, sind aber inhomogen. In den Stufen 400/Ar/1 und 600/Ar/1 ist ein beträchtlicher Eisenanteil der eingesetzten Menge analytisch auf der Oberfläche, d.h. ohne Auf-

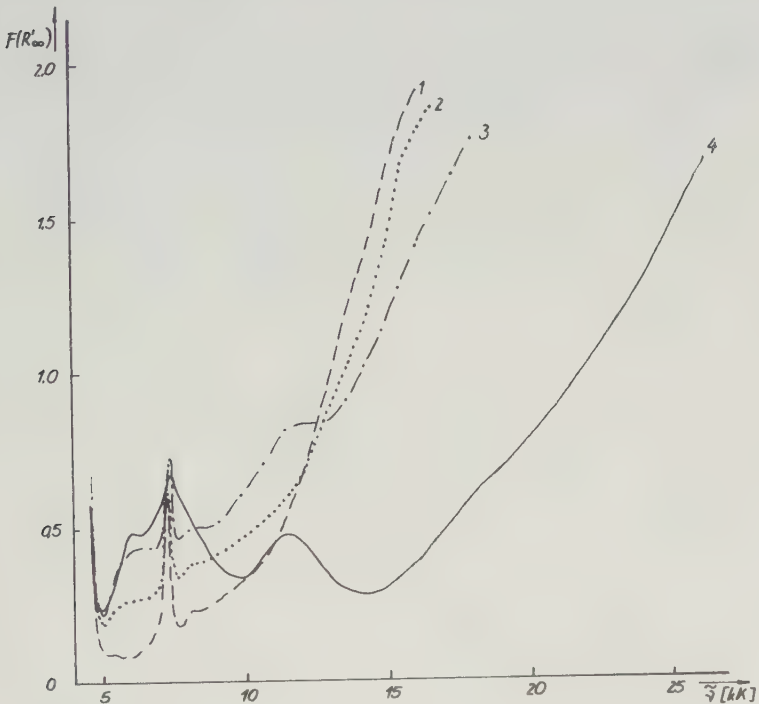


Abbildung 20: Dotierungsmethode A - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung aus Wasser bei der Aktivierung (0,91% Fe).  
1: 200/Ar/1 (0,94% Fe)    3: 600/Ar/1 (0,58% Fe)  
2: 400/Ar/1 (0,69% Fe)    4: 800/Ar/1 (0,62% Fe)

lösung des Trägers, nicht mehr nachweisbar. Ein einfacher Einschluß des Eisens in den Träger durch die thermische Behandlung ist nicht wahrscheinlich, da in der Aktivierungsstufe 800/Ar/1 wieder ein höherer Eisenanteil auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann.

In Tabelle 12 sind die Angaben zu den einzelnen Verbindungen zusammengefaßt. Die dazugehörigen Reflexspektren zeigen die Abbildungen 20 und 21.

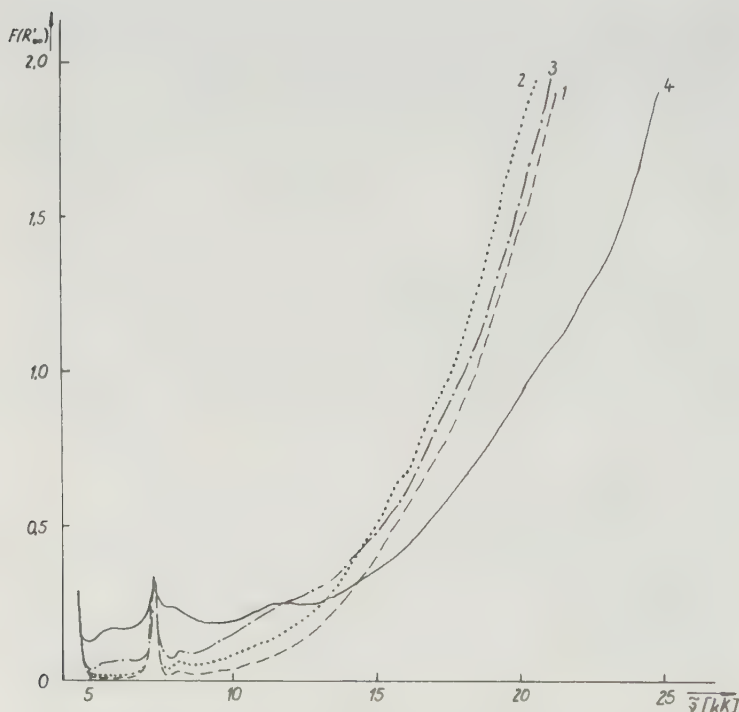


Abbildung 21: Dotierungsmethode A - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung aus Wasser bei der Aktivierung (1,02% Fe).

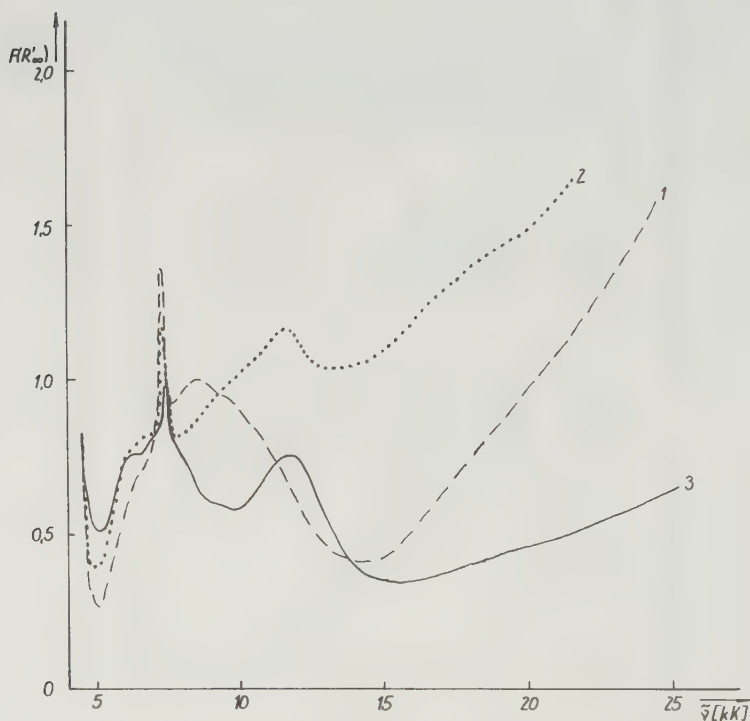
1: 200/Ar/1 (1,03% Fe)    3: 600/Ar/1 (0,59% Fe)  
2: 400/Ar/1 (0,64% Fe)    4: 800/Ar/1 (0,87% Fe)

Tabelle 12: Dotierungsmethode A<sup>a)</sup> - Farben und Analysen bei der Aktivierung

| Dotierung                             | Aktivierung | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|---------------------------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------|------|
| FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O | getrocknet  | grün      | 0                 | 0,91              | 0,91 |
|                                       | 200/Ar/1    | braun     | 0,13              | 0,81              | 0,94 |
|                                       | 400/Ar/1    | braun     | 0,08              | 0,61              | 0,69 |
|                                       | 600/Ar/1    | hellbraun | 0,11              | 0,47              | 0,58 |
|                                       | 800/Ar/1    | grau      | 0,20              | 0,42              | 0,62 |
| FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O | getrocknet  | gelb      | 0,03              | 0,99              | 1,02 |
|                                       | 200/Ar/1    | braun     | 0,14              | 0,89              | 1,03 |
|                                       | 400/Ar/1    | braun     | 0,09              | 0,55              | 0,64 |
|                                       | 600/Ar/1    | braun     | 0,05              | 0,54              | 0,59 |
|                                       | 800/Ar/1    | beige     | 0,33              | 0,54              | 0,87 |

a) Dotierung unter atmosphärischen Bedingungen aus Wasser

Die Tatsache, daß aus Eisen-II- und Eisen-III-chloriddotierungen bei 800/Ar/1 das gleiche Produkt erhalten wird, führte zur Entwicklung der Dotierungsmethoden B und C, mit denen zum einen der Einfluß des Wassers (Methode B) und zum anderen der Einfluß des Sauerstoffs (Methode C) bei der Dotierung und thermischen Aktivierung untersucht werden sollte. Die Verfahrensweise bringt es mit sich, daß auch bei der Methode B



Abbildungung 22: Dotierungsmethode B - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung aus Ethanol bei der Aktivierung (1,07% Fe)  
 1: 400/Ar/1 (0,84% Fe)    3: 800/Ar/1 (1,07% Fe)  
 2: 600/Ar/1 (0,81% Fe)

weitgehend sauerstofffreie Bedingungen vorliegen, da die Luftfeuchtigkeit (und damit auch der Luftsauerstoff) ausgeschlossen wurde.

Aktivierungen von Proben, die nach den Dotierungsmethoden B und C hergestellt wurden (Tabellen 13 und 14), liefern prinzipiell gleiche Ergebnisse: wieder entstehen aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

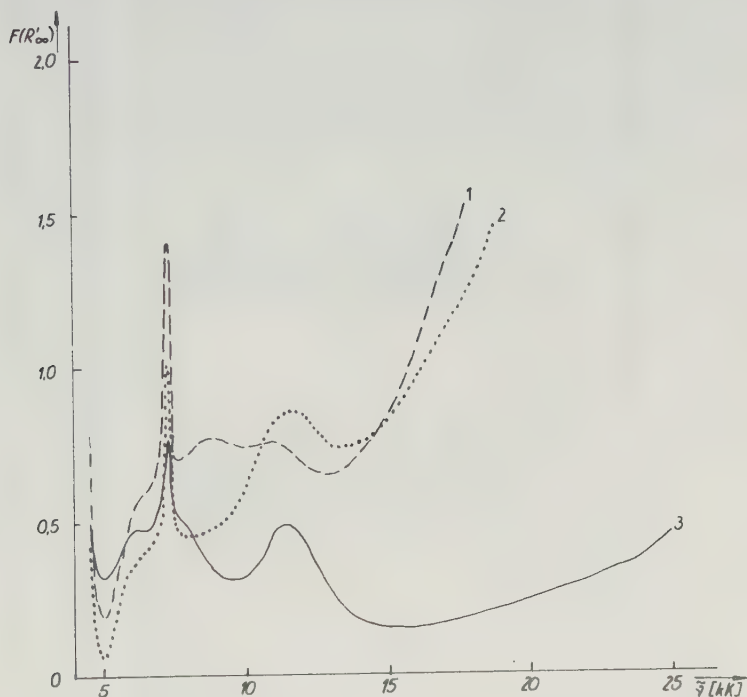


Abbildung 23: Dotierungsmethode B - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Dotierung aus Ethanol bei der Aktivierung (0,67% Fe).

1: 400/Ar/1 (0,57% Fe)    3: 800/Ar/1 (0,72% Fe)  
2: 600/Ar/1 (0,65% Fe)

Tabelle 13: Dotierungsmethode B<sup>a)</sup> - Farben und Analysen bei der Aktivierung

| Dotierung                             | Aktivierung | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|---------------------------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------|------|
| FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O | getrocknet  | hellgelb  | 0,98              | 0,09              | 1,07 |
|                                       | 400/Ar/1    | graubraun | 0,78              | 0,06              | 0,84 |
|                                       | 600/Ar/1    | braun     | 0,74              | 0,07              | 0,81 |
|                                       | 800/Ar/1    | hellgrau  | 1,05              | 0,02              | 1,07 |
| FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O | getrocknet  | gelb      | 0,07              | 0,60              | 0,67 |
|                                       | 400/Ar/1    | braun     | 0,47              | 0,10              | 0,57 |
|                                       | 600/Ar/1    | hellbraun | 0,62              | 0,03              | 0,65 |
|                                       | 800/Ar/1    | weiß      | 0,68              | 0,04              | 0,72 |

1  
8  
6  
1

a) Dotierungen aus Ethanol unter trockenen und weitgehend sauerstofffreien Bedingungen

Tabelle 14: Dotierungsmethode c<sup>a)</sup> — Farben und Analysen bei der Aktivierung

| Dotierung                                            | Aktivierung | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|------------------------------------------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------|------|
| FeCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O <sup>b)</sup> | getrocknet  | weiß      | 1,03              | 0,06              | 1,09 |
|                                                      | 400/Ar/1    | hellbeige | 0,73              | 0,19              | 0,92 |
|                                                      | 600/Ar/1    | beige     | 0,59              | 0,05              | 0,64 |
|                                                      | 800/Ar/1    | hellbeige | 0,94              | 0,05              | 0,99 |
| FeCl <sub>2</sub> <sup>c)</sup>                      | getrocknet  | weiß      | 0,74              | 0,04              | 0,78 |
|                                                      | 800/Ar/1    | hellgrau  | 0,65              | 0,07              | 0,72 |
| FeCl <sub>3</sub> <sup>d)</sup>                      | getrocknet  | gelbgrün  | 0                 | 1,17              | 1,17 |
|                                                      | 400/Ar/1    | braun     | 0,60              | 0,27              | 0,87 |
|                                                      | 600/Ar/1    | braun     | 0,64              | 0,11              | 0,75 |
|                                                      | 800/Ar/1    | hellgrau  | 1,08              | 0,09              | 1,17 |

a) sauerstofffreie Dotierung

b) aus Wasser

c) aus Ethanol

d) aus Ether

bzw.  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  Dotierungen bei 800/Ar/1 identische Produkte, die aber bezüglich der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentration optimiert sind. Die Aktivierungsstufen 400/Ar/1 und 600/Ar/1 sind beige bis braun und wiederum wird nicht die gesamte Eisenmenge auf der Oberfläche (ohne Auflösung des Trägers) gefunden. Die Produkte sind weiß bis hellbeige oder hellgrau und in der Regel homogen (Ausnahme:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Dotierungsmethode B

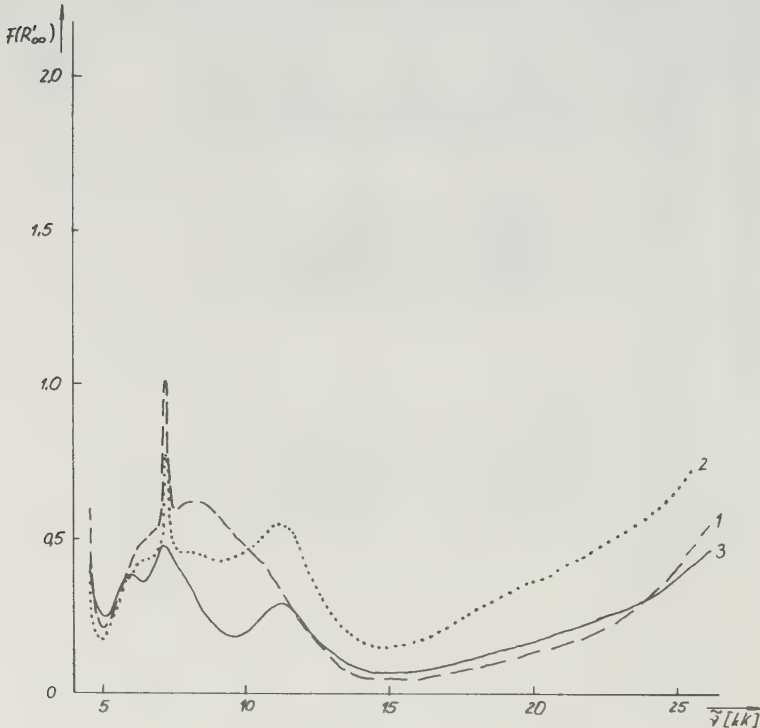


Abbildung 24: Dotierungsmethode C - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung aus Wasser bei der Aktivierung (1,09% Fe)  
1: 400/Ar/1 (0,92% Fe)  
2: 600/Ar/1 (0,64% Fe)  
3: 800/Ar/1 (0,99% Fe)

liefert ein geringfügig inhomogenes Produkt). In den Abbildungen 22 bis 25 sind die Reflexspektren dieser Verbindungen gezeigt.

Die Produkte sind also von der Oxidationsstufe der Dotierungsverbindung -  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oder  $\text{Fe}^{\text{III}}$  - unabhängig, es entsteht in jedem Fall eine  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindung auf der Silicageloberfläche, die somit erstaunlicherweise die thermisch stabile Form darstellt.

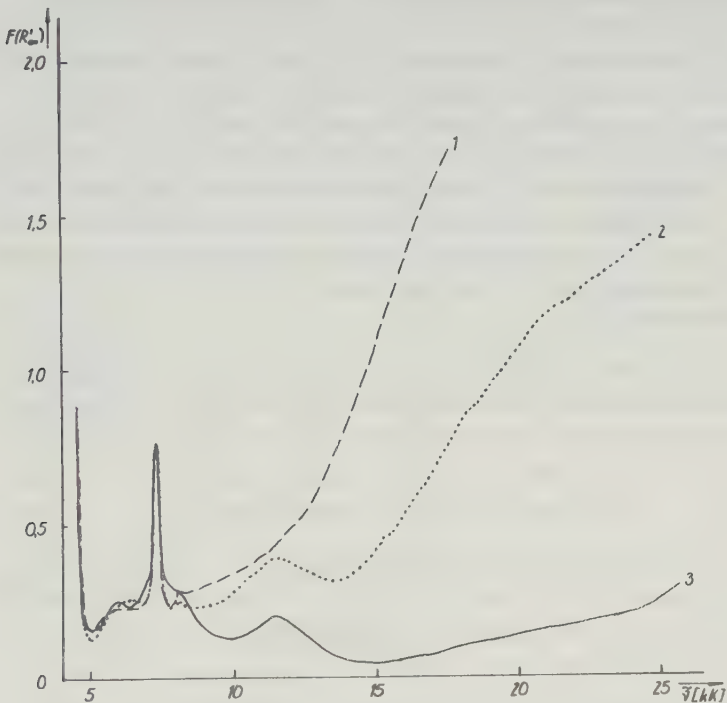


Abbildung 25: Dotierungsmethode C - Reflexspektren einer  $\text{FeCl}_3$   
Dotierung aus Ether bei der Aktivierung (1,17% Fe)  
1: 400/Ar/1 (0,87% Fe)  
2: 600/Ar/1 (0,75% Fe)  
3: 800/Ar/1 (1,17% Fe)

Bei allen Aktivierungen ist bei 800°C kein Chlor mehr nachweisbar.

Der hohe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil bei Produkten nach der Dotierungsmethode A (also ohne Sauerstoffausschluß) ist in erster Linie auf die Reaktion der dispergierten Eisenverbindungen mit Sauerstoff zurückzuführen, wobei diese Reaktionsprodukte keine weitere Reaktion mit der Trägeroberfläche eingehen und die Aktivierungsprodukte inhomogen erscheinen lassen (diese Interpretation wird auch gestützt durch Untersuchungen von der Luft ausgesetzten metallorganischen Dotierungen, die im Gegensatz zu sauerstofffrei hydrolysierten Proben keine einheitliche Eisen-II-oberflächenverbindung bilden, s. Kapitel 6.6.4.1 und 6.6.4.4). Wird die Sauerstoffreaktion durch die Verwendung von vorbehandeltem Silicagel und Aufbewahrung der getrockneten Dotierungen unter Argon ausgeschlossen (Dotierungsmethoden B und C), so enthalten die Aktivierungsprodukte nur noch unvermeidbare relativ geringe Mengen  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und sind weitgehend homogen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Dotierung unter atmosphärischen Bedingungen keine geeignete Methode ist, um daraus optimierte Eisenoberflächenverbindungen dazustellen.

#### 6.2.2.3 Variation der Aktivierungsparameter

Eine Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf 1000°C führt im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit zu den gleichen Analyseergebnissen, eine deutliche Erhöhung des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anteils wird nicht erreicht.

Auf der anderen Seite nimmt aber die Trägeroberfläche bei dieser Temperatur bereits deutlich ab (auf ca. 80% des Wertes bei 800°C, s. Tabelle 15), so daß Einschlüsse des Eisens im Träger wahrscheinlicher werden. Um diese nicht erwünschte Reaktion möglichst gering zu halten, wurden als maximale Aktivierungstemperatur 800°C eingehalten.

Die Verlängerung der Aktivierungsdauer bei gleicher Aktivierungstemperatur verändert die Analysendaten ebenfalls nicht (s. Tabelle 16). Die Oberfläche des Trägers wird bei 800°C nicht beeinflusst. Als Standardaktivierungszeit wurde deshalb 1 h gewählt.

Tabelle 15: Variation der Aktivierungstemperatur

| Aktivierung | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %I <sub>2</sub> Fe | Oberfläche m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> |
|-------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| getrocknet  | 0,22              | 0,50              | 0,72               | 540                                       |
| 800/Ar/1    | 0,68              | 0,04              | 0,72               | 560                                       |
| 1000/Ar/1   | 0,72              | 0,07              | 0,79               | 440                                       |

Dotierungsmethode B aus Ethanol, FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O

Tabelle 16: Variation der Aktivierungszeit

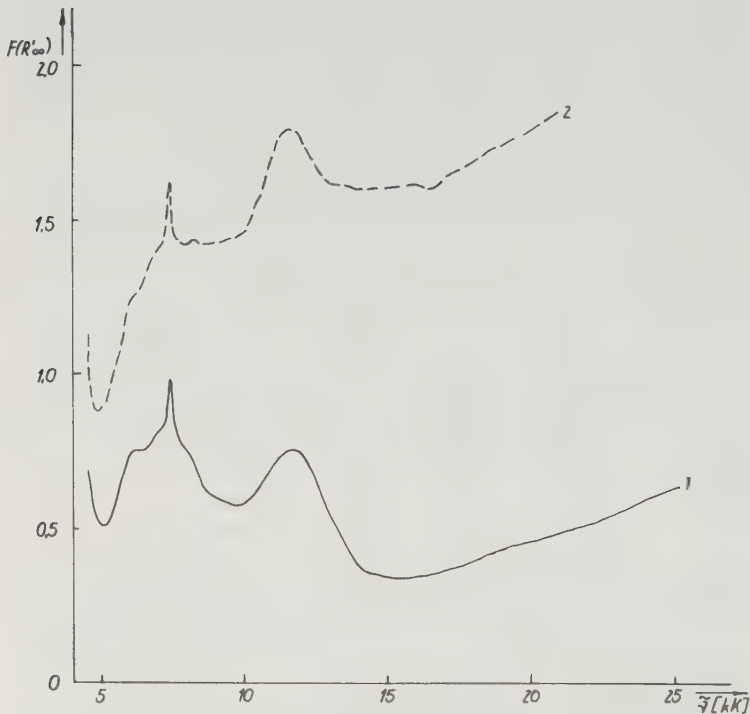
| Aktivierung | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %I <sub>2</sub> Fe | Oberfläche m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> |
|-------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| getrocknet  | 0,22              | 0,50              | 0,72               | 540                                       |
| 600/Ar/1    | 0,62              | 0,03              | 0,65               | -                                         |
| 600/Ar/3    | 0,63              | 0,09              | 0,72               | -                                         |
| 800/Ar/1    | 0,68              | 0,04              | 0,72               | 560                                       |
| 800/Ar/3    | 0,70              | 0,08              | 0,78               | 580                                       |

Dotierungsmethode B aus Ethanol, FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O

Die Variation des Aktivierungsgases beeinflusst die Bildung der Oberflächenspezies. Bei der Aktivierung von Eisen-II-chloriddotierungen in Argon, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid entstehen jeweils ähnliche Produkte, die Homogenität der Proben ist jedoch in Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid schlechter als in Argon. Dies drückt sich auch in den Reflexspektren aus, die zwar die gleiche Struktur wie die Argonaktivierungen aufweisen, aufgrund der schlechteren

Homogenität aber qualitativ weniger gut ausgeprägt sind. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 26 angegeben.

Die Ursache für die schlechtere Homogenität der nicht in Argon aktivierten Proben muß im Falle der reduzierenden Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einer im geringen Umfang eintretenden Reduktion zu  $\text{Fe}^0$  gesehen werden. Die in Stickstoff



Abbildungung 26: Reflexspektren von aktivierten  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungen aus Wasser nach der Dotierungsmethode C

1: 800/Ar/1 (0,99% Fe)

2: 800/CO/1 (0,94% Fe)

Tabelle 17: Variation des Aktivierungsgases

| Dotierung                                           | Aktivierung           | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %Fe  |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------|-------------------|------|
| FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup> | getrocknet            | weiß      | 1,03              | 0,06              | 1,09 |
|                                                     | 800/Ar/1              | hellbeige | 0,94              | 0,05              | 0,99 |
|                                                     | 800/N <sub>2</sub> /1 | grau      | 0,77              | 0,10              | 0,87 |
|                                                     | 800/H <sub>2</sub> /1 | grau      | 0,92              | 0                 | 0,92 |
|                                                     | 800/CO/1              | hellbeige | 0,92              | 0,02              | 0,94 |
|                                                     | 800/O <sub>2</sub> /1 |           |                   |                   |      |
| FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O <sup>b)</sup> | 800/CO/1              | schwarz   | 0,97              | 0,02              | 0,99 |
|                                                     | getrocknet            | gelb      | 0,22              | 0,50              | 0,72 |
|                                                     | 800/Ar/1              | weiß      | 0,68              | 0,04              | 0,72 |
|                                                     | 800/N <sub>2</sub> /1 | grau      | 0,69              | 0,05              | 0,74 |
|                                                     | 800/H <sub>2</sub> /1 | schwarz   | 0,75              | 0,03              | 0,78 |
|                                                     | 800/CO/1              | schwarz   | 0,61              | 0,03              | 0,64 |
|                                                     | 800/O <sub>2</sub> /1 |           |                   |                   |      |
|                                                     | 800/CO/O,5            | schwarz   | 0,67              | 0,06              | 0,73 |

a) Dotierungsmethode C aus Wasser

b) Dotierungsmethode B aus Ethanol

aktivierte Probe zeigt einen deutlich geringeren Gesamteisen-gehalt auf der Oberfläche (in Argon: 0,99%, in Stickstoff: 0,87%), so daß hier eventuell nur schwer aufschließbare Eisen-nitride auf der Oberfläche entstanden sind, die die Inhomogenität verursachen. Ein ähnliches Verhalten wurde in anderem Zusammenhang (Stickstoff und Sauerstoff über der Eisen-II-oberflächenverbindung, s. Kapitel 7.5) auch beobachtet.

Bei der Aktivierung von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen muß zwischen inerten und reduzierenden Gasen unterschieden werden: in Stickstoff entsteht das gleiche (aber auch inhomogenere) Produkt wie Argon, in Wasserstoff und Kohlenmonoxid dagegen entstehen schwarze Produkte, die offenbar einen Teil des dotierten Eisens als  $\text{Fe}^0$  oder  $\text{FeO}$  enthalten. Reflexspektren konnten von diesen Proben naturgemäß nicht aufgenommen werden. Tabelle 17 faßt die Analysendaten für die Produkte aus der Variation des Aktivierungsgases zusammen.

Eine kombinierte Aktivierung aus einem Oxidationsschritt ( $800/\text{O}_2/1$ ) und einem Reduktionsschritt ( $500-800/\text{CO}/0,5-1$ ), wie sie im Chromsystem [142] angewendet wird, führt bei  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen zu keinen mit Argonaktivierungen vergleichbaren Produkten. Diese Substanzen sind bei  $800^\circ\text{C}$  in Sauerstoff rot bis braun und nach der Reduktion in CO schwarz ( $\text{FeO}$ ). Die Analysendaten sind ebenfalls in Tabelle 17 angegeben.

#### 6.2.2.4 Variation der Eisenkonzentration

Der Einfluß der Belegung der Trägeroberfläche mit Eisen wurde mit vier verschiedenen Eisenkonzentrationen überprüft. Auch hier zeigt sich, daß - unabhängig von der Eisenkonzentration - die gleiche  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindung gebildet wird. Die Reflexspektren sind bis auf die Intensitätsunterschiede identisch (Abbildung 27).

Die Verbindungen zeigen gleiche Reaktionen mit Liganden und weisen vergleichbare Analysendaten auf. Allerdings sind die aktivierten Proben mit Konzentrationen  $>1,5\%$  Fe leicht inhomogen, was sich auch in der Zunahme des (absoluten)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteils zeigt.

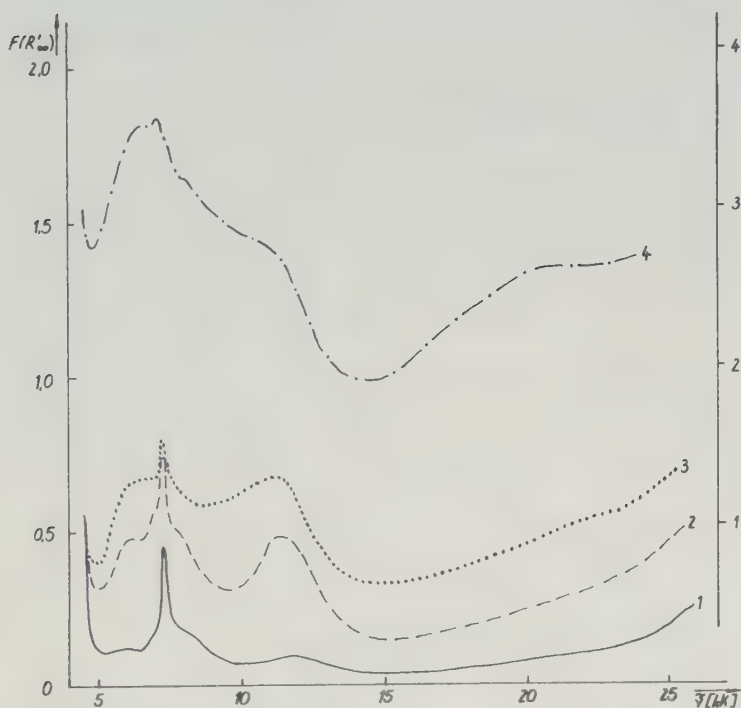


Abbildung 27: Reflexspektren von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  mit verschiedenen Eisenkonzentrationen

- 1: 0,38% Fe,  $\text{FeCl}_3$  Dotierungsmethode C aus Ether, 800/Ar/1
- 2: 0,98% Fe,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungsmethode B aus Ethanol, 800/Ar/1
- 3: 1,59% Fe,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungsmethode B aus Ethanol, 800/Ar/1
- 4: 1,96% Fe,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Dotierungsmethode B aus Ethanol, 800/Ar/1  
(für 4 die rechte Ordinate)

Tabelle 18: Variation der Eisenkonzentration

| Aktivierung              | Farbe    | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %Fe  | Oberfläche m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> |
|--------------------------|----------|-------------------|-------------------|------|--------------------------------------------|
| getrocknet <sup>a)</sup> | hellgelb | 0,01              | 0,39              | 0,40 | -                                          |
| 800/Ar/1                 | weiß     | 0,30              | 0,08              | 0,38 | 530                                        |
| getrocknet <sup>b)</sup> | gelb     | 0,03              | 0,92              | 0,95 | -                                          |
| 800/Ar/1                 | weiß     | 0,91              | 0,07              | 0,98 | 560                                        |
| getrocknet <sup>b)</sup> | gelb     | 0,05              | 1,45              | 1,50 | -                                          |
| 800/Ar/1                 | hellgrau | 1,52              | 0,07              | 1,59 | 530                                        |
| getrocknet <sup>b)</sup> | gelb     | 0,10              | 1,94              | 2,04 | -                                          |
| 800/Ar/1                 | grau     | 1,83              | 0,13              | 1,96 | 440                                        |

a) Dotierungsmethode C aus Ether, FeCl<sub>3</sub>

b) Dotierungsmethode B aus Ethanol, FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O

Die Größe der Trägeroberfläche wird bis zu 1,5% Fe bei den aktivierten Proben von der Eisenkonzentration nicht beeinflusst. Eine deutliche Abnahme tritt dagegen bei dem 2% Eisen enthaltenden Produkt auf, die auf die Bildung größerer Eisenoxidverbände (Inhomogenität!) auf der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Die einzelnen Daten sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

#### 6.2.2.5 Veränderung der $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen am Licht

Bei den getrockneten Dotierungen mit  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nach den Methoden B und C wird bei der Aufbewahrung unter Argon eine zeitabhängige Veränderung der Substanz durch Lichteinwirkung beobachtet: eine dünne Schicht an der Oberfläche verfärbt sich von gelbgrün bzw. gelb nach weiß, die Probe wird dabei inhomogen. Gleichzeitig nimmt der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anteil zu.

Diese Photoreduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  wurde sowohl in wässriger Lösung [147,148] als auch an Feststoffen [149,150] beobachtet und als intensitäts- und wellenlängenabhängig beschrieben.

Das Reflexspektrum (Abbildung 28) verändert sich in der erwarteten Weise: eine Eisen-II-bande tritt bei 9,5 kK auf, die charge-transfer-Bande verschwindet.

Die gleiche Veränderung der Dotierung, die am Licht innerhalb von einigen Wochen (für eine größere Menge Substanz) zu beobachten ist, wird durch eine UV-Bestrahlung der Probe in wenigen Stunden erreicht. Reflexspektren und Analysenwerte sind dann identisch.

Die Aktivierung dieser Substanzen führt zu dunkelgrauen, inhomogenen Produkten, deren Reflexspektrum (Abbildung 28) qualitativ schlechter ist als das der sofort aktivierten Proben (vergleiche z.B. Abbildung 25). Es entstehen offensichtlich bei der Photoreduktion Verbindungen, deren Reaktivität gegenüber der Silicageloberfläche eingeschränkt ist

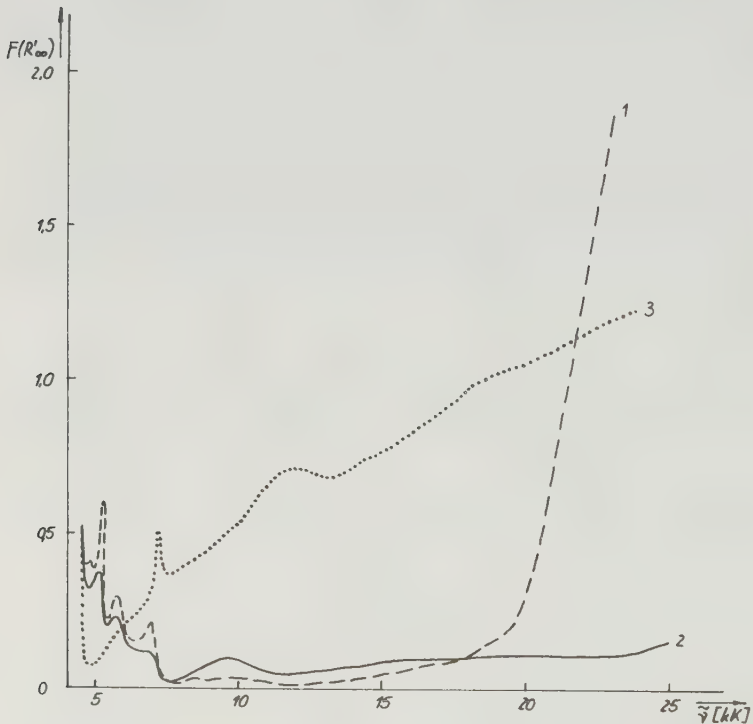


Abbildung 28: Veränderung einer getrockneten  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Dotierung (Methode B aus Ethanol, 0,95% Fe) am Licht

- 1: getrocknete Dotierung
- 2: getrocknete Dotierung nach Lichteinwirkung
- 3: Aktivierung 800/Ar/1 von 2

und die dadurch zu inhomogenen Produkten bei der Aktivierung führen. Um eine reine Reduktion  $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$  kann es sich nicht handeln, da unter diesen Umständen kein Grund dafür vorläge, inhomogenere Produkte zu erhalten (s. die Aktivierungen von  $\text{FeCl}_2$ -Dotierungen). Die Natur der Photoreduktionsprodukte muß (mit anderen Methoden) noch näher untersucht werden.

Tabelle 19 faßt Farben und Analysenwerte für die untersuchten Substanzen zusammen.

Tabelle 19: Veränderung der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen am Licht und ihre Aktivierung

| Behandlung   | Farbe      | % $\text{Fe}^{2+}$ | % $\text{Fe}^{3+}$ | % $\text{Fe}$ |
|--------------|------------|--------------------|--------------------|---------------|
| getrocknet   | gelb       | 0,03               | 0,92               | 0,95          |
| UV-bestrahlt | weiß       | 0,91               | 0,04               | 0,95          |
| 800/Ar/1     | dunkelgrau | 0,82               | 0,06               | 0,88          |

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Dotierungsmethode B aus Ethanol

### 6.2.3 Reflexspektren

Die Bildung der Eisen-II-oberflächenverbindung ist in den Reflexspektren zu verfolgen.

Sofern bei den getrockneten Dotierungen  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vorliegt (Dotierungsmethoden B und C mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Abbildung 18) ist eine Bande bei 8,8 kK vorhanden, eventuelle energieärmere Übergänge werden von den Trägerschwingungen überdeckt. In den anderen Fällen (Dotierungsmethode A mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Abbildung 18, alle Dotierungen mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{FeCl}_3$ , Abbildung 19) erscheint das für high spin  $d^5$ -Systeme typische Spektrum ohne erlaubte d-d-Übergänge.

Über die einzelnen Aktivierungsstufen aller Dotierungen (Abbildungen 20 bis 25) ist die Ausbildung von drei Absorptionsbanden bei 5,9 kK, 7,4 kK und 11,4 kK zu verfolgen.

Diese Bandenstruktur verändert sich auch (wie bereits in Kapitel 6.2.2.3 erwähnt) durch höhere Aktivierungstemperatur oder längere Aktivierungszeit nicht mehr und muß deshalb als charakteristisch für  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindungen angesehen

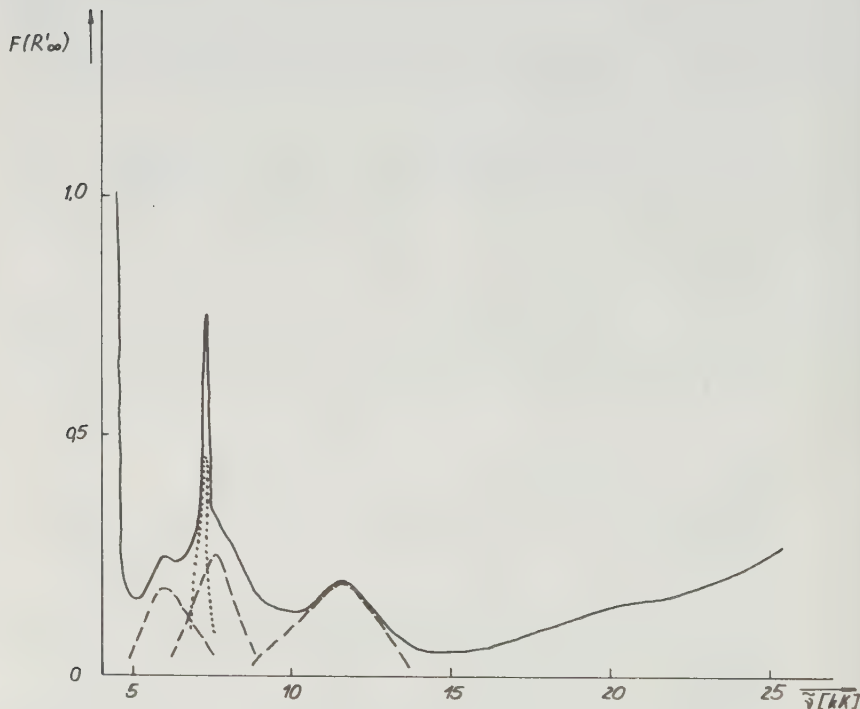


Abbildung 29: Kurvenauflösung zur Trennung der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Banden und der Trägerbande bei 7,3 kK

- Originalspektrum  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$   
800/Ar/1 (1,17% Fe)
- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Banden
- ..... Trägerbande

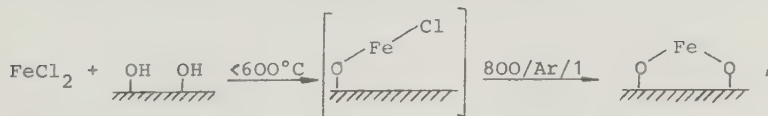
werden. Die mittlere Bande ist teilweise von der Bande der Oberschwingungen der OH-Valenzschwingung des Trägers überlagert (s. Kapitel 3.3.1, Tabelle 2). Eine Trennung dieser Banden durch Kurvenauflösung ist an einem Beispiel in Abbildung 29 gezeigt.

#### 6.2.4 ESCA-Untersuchungen

Die ESCA-Untersuchungen wurden an Dotierungen nach der Methode C durchgeführt.

Wie sich bereits aus den Reflexspektren, Analysendaten und Reaktionen ergibt, entstehen aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  Dotierungen bei 800/Ar/1 identische Oberflächenstrukturen (s. Tabelle 20). Ein typisches ESCA-Spektrum für eine 800/Ar/1 aktivierte Dotierung ist in Abbildung 1, Kapitel 3.4 gezeigt.

Die für die Bildung der Oberflächenverbindung charakteristische Bindungsenergieerhöhung (die bei Oberflächendispersionen nicht auftritt) bezogen auf den ("nullbeinigen") Standard für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (BE = 709,4 eV) liegt für diese Proben bei  $\Delta\text{BE} = 1,8$  eV, für eine  $\text{Si-O-Fe}$  Bindung also bei 0,9 eV (Abbildung 30). Demzufolge sollte eine einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung, das aus anorganischen Dotierungen bisher nicht isolierte Zwischenprodukt bei der Bildung der zwei-beinigen Oberflächenverbindung



eine Bindungsenergie von 710,3 eV aufweisen, wenn man den Einfluß des Chloridliganden nicht berücksichtigt. GEYER-LIPPMANN hat gezeigt [26], daß ein Chloridligand (im  $\text{V}^{\text{III}}$ -System) einen elektronenziehenden Effekt von 0,3 eV ausübt (Additivitätsprinzip). Den gleichen Wert für das Eisensystem vorausgesetzt, würde sich insgesamt ein BE-Wert von 710,6 eV

Tabelle 20: Bindungsenergien (BE) und Analysendaten von aktivierten Eisenchloriddotierungen

| Nr. | Dotierung                                           | Aktivierung | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe | BE eV | Reflexspekten<br>in Abb. Nr. |
|-----|-----------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|------|-------|------------------------------|
| 1   | FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup> | getrocknet  | 1,03              | 0,06              | 1,09 | 710,6 | 18                           |
| 2   |                                                     | 600/Ar/1    | 0,59              | 0,05              | 0,64 | 711,3 | 24                           |
| 3   |                                                     | 800/Ar/1    | 0,94              | 0,05              | 0,99 | 711,3 | 24                           |
| 4   | FeCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>                     | getrocknet  | 0                 | 1,17              | 1,17 | 711,6 | 19                           |
| 5   |                                                     | 600/Ar/1    | 0,64              | 0,11              | 0,75 | c)    | 25                           |
| 6   |                                                     | 800/Ar/1    | 1,08              | 0,09              | 1,17 | 711,1 | 25                           |

a) Dotierungsmethode C aus Wasser

b) Dotierungsmethode C aus Ether

c) Dieser Wert steht z. Zt. aus apparativen Gründen nicht zur Verfügung

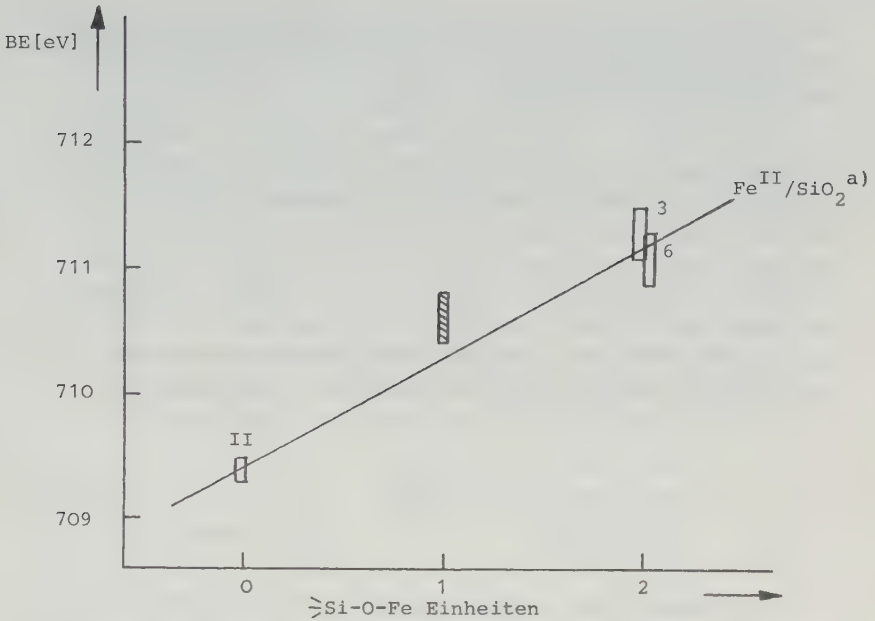


Abbildung 30: Bindungsenergie gegenüber  $\text{>Si-O-Fe}$  Einheiten<sup>b)</sup>

II:  $\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$  BE = 709,4 eV

3:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  800/Ar/1

6:  $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$  800/Ar/1

a) Nach dem Additivitätsprinzip [26] sollte eine dreibeinige  $\text{Fe}^{\text{III}}$  Oberflächenverbindung (mit 3  $\text{>Si-O-Fe}$  Einheiten) eine Bindungsenergie von 712-713 eV aufweisen.

b) Für die gemessenen Werte s. Tabelle 20

für eine einbeinige Eisen-II-Oberflächenverbindung aus Chloridotierungen ergeben. Dieser vorausgesagte Wert ist in Abbildung 30 schraffiert eingezeichnet.

Obwohl Eisenoxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie elementares Eisen ( $\text{Fe}^\circ$ ) in einer weniger als monomolekularen Belegung der Trägeroberfläche als Standard noch nicht untersucht werden konnten, geht aus ESCA-Untersuchungen des metallorganischen Systems, in dem diese Spezies bei hohen Aktivierungstemperaturen auftreten (s. Kapitel 6.6.4.6 und 6.6.5.6) und deren BE-Werte mit denen der reinen Verbindungen übereinstimmen (s. Tabelle 3) hervor, daß bei allen untersuchten Proben aus Eisenchloridotierungen (nach der Dotierungsmethode C, also sauerstofffrei) keine Spuren von  $\text{Fe}^\circ$  oder Eisenoxiden auftreten.

#### 6.2.5 Reaktionen mit Liganden

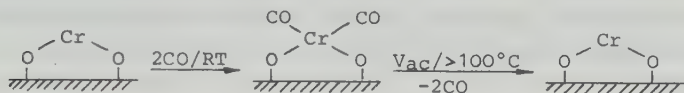
##### 6.2.5.1 Einführung

Ein Charakteristikum von Oberflächenverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen ist die große Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Liganden, die in die bestehenden Koordinationslücken eintreten können. Diese Eigenschaft - fehlende koordinative Sättigung - wurde bisher mehr oder weniger stark ausgeprägt in allen untersuchten Systemen festgestellt [21,26-30, 136,143,145,146,151-153].

Die Untersuchung der Komplexe ist ein erster Schritt bei der Ermittlung eventueller katalytischer Eigenschaften der Oberflächenverbindungen.

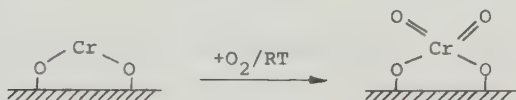
Das Spektrum der verwendeten Liganden reicht dabei von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  über  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und ähnlichen Verbindungen bis hin zu polymerisierbaren Olefinen und Acetylen. Prinzipiell können zwei verschiedene Arten von Reaktionen ablaufen:

- (i) der Ligand reagiert reversibel mit dem oberflächengebundenen Metall und kann z.B. durch Abpumpen im Vakuum wieder entfernt werden, z.B. [142].



Die Oxidationsstufe des Metalls bleibt dabei unverändert;

- (ii) der Ligand reagiert irreversibel mit dem Metallzentrum unter Veränderung der Oxidationsstufe des Metalls, z.B. [154]



Im  $\text{V}/\text{SiO}_2$  System [26,143] wurde gezeigt, daß insbesondere die Reaktion mit Sauerstoff auch in mehreren Schritten, in diesem Fall über einen Peroxokomplex, ablaufen kann:



Die Untersuchungen an der Eisenoberflächenverbindung wurden an einem  $800/\text{Ar}/1$  aktivierten Produkt aus den Dotierungsmethoden B oder C durchgeführt. Der Ligand wurde dabei in der Regel bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 1013 mbar auf die vorher evakuierte Probe (in einer Quarzküvette) gegeben.

#### 6.2.5.2 Kohlenmonoxid

Die Reaktion mit Kohlenmonoxid wird durch einen spontanen Farbwechsel von weiß nach hellblau und einer geringen Temperaturerhöhung angezeigt. Die Eisenbanden im Reflexspektrum (Abbildung 31) werden nach höherer Energie verschoben (6,4 kK, 8,9 kK, 14,2 kK, Zuordnung nach Kurvenauflösung).

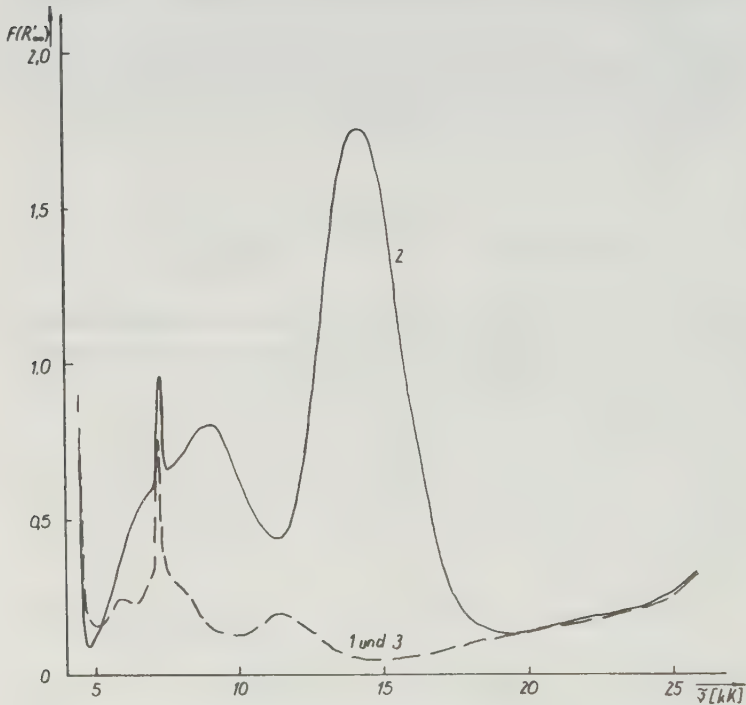


Abbildung 31: Reflexspektrum des Kohlenmonoxidkomplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{CO}$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{CO} \rightarrow 50^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

Der größte Teil des Kohlenmonoxids kann bereits bei RT/ $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar abgepumpt werden, bei  $50^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar ist die Ausgangsverbindung vollständig wiederhergestellt.

Wegen der fehlenden Vakuumstabilität konnte keine gravimetrische Stöchiometriebestimmung des Kohlenmonoxidkomplexes durchgeführt werden.

#### 6.2.5.3 Sauerstoff

Die Umsetzung von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  mit Sauerstoff führt unter geringer Erwärmung zu einem dunkelgrünen Produkt. Im Reflexspektrum (Abbildung 32) tritt eine breite Bande bei 12,7 kK auf.

Der Sauerstoffkomplex ist bei Raumtemperatur vakuumstabil. Erst bei  $300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar wird ein Produkt erreicht, das mit der Ausgangsverbindung weitgehend identisch ist. Das Reflexspektrum dieses Produkts ist ebenfalls in Abbildung 32 gezeigt. Durch Reaktivierung  $800/\text{Ar}/1$  oder  $300/\text{CO}/1$  wird ebenfalls die Ausgangsverbindung wiederhergestellt. Tabelle 21 gibt die Farben und Analysendaten für diese Reaktionen an.

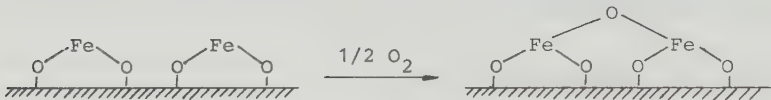
Eine ESCA-Untersuchung des Sauerstoffkomplexes ist nicht möglich, da der Komplex unter den ESCA-Meßbedingungen instabil ist: für die Ausgangsverbindung  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  und für den "Komplex" wird der gleiche BE-Wert gefunden, auch Aussehen und Eigenschaften sind nach der Messung identisch mit denen der Ausgangsverbindung.

Die Analyse des Sauerstoffkomplexes (s. Tabelle 21) zeigt, daß nicht das gesamte auf der Oberfläche zur Verfügung stehende Eisen mit Sauerstoff reagiert: neben einem hohen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil wird auch noch ein beträchtlicher  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anteil gefunden.

Die gravimetrische Bestimmung der Stöchiometrie des Sauerstoffkomplexes führt berechnet für das gesamte Eisen zu einem Verhältnis  $\text{Fe} : \text{O} = 2,8 : 1$ . Wird dagegen nur der Eisenanteil

berücksichtigt, der sich nach der Sauerstoffreaktion als  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nachweisen läßt, so ergibt sich eine Stöchiometrie  $\text{Fe} : \text{O} = 2 : 1$ .

Dieser Stöchiometrie entspricht eine Reaktion, bei der ein Sauerstoffatom von zwei Oberflächenverbindungseinheiten gebunden wird:



Voraussetzung für diese dissoziative Oxidation ist natürlich ein bestimmter Abstand der Oberflächenverbindungseinheiten,

Tabelle 21: Umsetzung von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  (800/Ar/1) mit Sauerstoff und Zersetzung des Sauerstoffkomplexes

| Nr. | Behandlung                                     | Farbe      | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|-----|------------------------------------------------|------------|-------------------|-------------------|------|
| 1.  | Ausgangsoberflächenverbindung                  | weiß       | 0,91              | 0,07              | 0,98 |
| 2.  | Ausgangsoberflächenverbindung + O <sub>2</sub> | dunkelgrün | 0,27              | 0,69              | 0,96 |
| 3.  | 2 → 800/Ar/1                                   | hellgrau   | 0,87              | 0,13              | 1,00 |
| 4.  | 2 → 300/CO/1                                   | hellgrau   | 0,95              | 0,05              | 1,00 |
| 5.  | 2 → 300/Vac                                    | hellbeige  | 0,76              | 0,23              | 0,99 |

Dotierungsmethode B aus Ethanol,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

um die Sauerstoffbrücke möglich zu machen. Diejenigen Oberflächenverbindungseinheiten, die keinen entsprechenden Abstand haben oder aber isoliert vorliegen, gehen keine Sauerstoffreaktion ein und bleiben als  $\text{Fe}^{\text{II}}$  erhalten.

Eine alternative Interpretation der Tatsache, daß nur ein Teil des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit Sauerstoff reagiert, wäre das Vorliegen

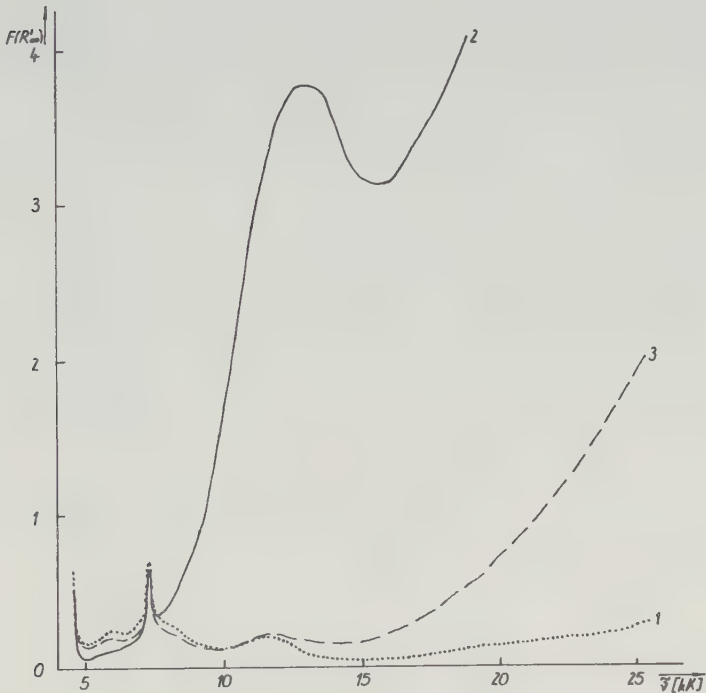


Abbildung 32: Reflexspektrum des Sauerstoffkomplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{O}_2$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 \rightarrow 300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

größerer Aggregate von Oberflächenbindungseinheiten, die nur teilweise von Sauerstoff oxidierbar sind.

Im Rahmen der Umsetzungen mit Sauerstoff wurde die Stabilität der Eisen-II-Oberflächenverbindung getestet. Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, kann die oxidierte Eisen-II-oberflächenverbindung mit Kohlenmonoxid bei relativ niedriger Temperatur regeneriert werden. Deshalb wurde die Eisen-II-oberflächenverbindung (Dotierungsmethode C mit  $\text{FeCl}_3$  aus Ether, Aktivierung 800/Ar/1, 0,93%  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,03%  $\text{Fe}^{3+}$ ) bei Raumtemperatur mit Sauerstoff umgesetzt (grüner Komplex), auf 400°C im Argonstrom erhitzt und für 5 min. bei dieser Temperatur mit CO reduziert. Anschließend wurde unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Zyklus wurde noch viermal wiederholt und das Produkt anschließend untersucht.

Die nunmehr leicht inhomogene Verbindung zeigt das gleiche Reflexspektrum wie die Ausgangsverbindung vor den Zyklen, die Analysenwerte (0,72%  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,09%  $\text{Fe}^{3+}$ ) weisen aber darauf hin, daß bei den Reduktionen ein Teil des Eisens entweder zu  $\text{Fe}^0$  (das analytisch nicht mit erfaßt wird) reduziert oder aber vom Träger eingeschlossen wird, also nicht mehr auf der Oberfläche vorliegt. Gegen einen Einschluß durch den Träger spricht allerdings das Ergebnis bei den Versuchen zur Variation der Aktivierungszeit (s. Kapitel 6.2.2.3, Tabelle 16). Hierbei wurde ermittelt, daß auch eine dreistündige Aktivierung (in Argon) bei 800°C den auf der Trägersoberfläche nachweisbaren Eisenanteil nicht verändert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zumindest der größte Teil der zweibeinigen Eisen-II-Oberflächenverbindung in den fünf Oxidations/Reduktionszyklen stabil ist. Wie auch in anderen Systemen ( $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$ ) ist dieses Verhalten charakteristisch für Oberflächenverbindungen.

#### 6.2.5.4 Wasser

Zur Darstellung des Wasserkomplexes wird eine Probe mit einem vorher durch sauerstofffreies Wasser geleiteten Argonstrom behandelt. Das Produkt ist hellbeige und vakuumstabil, auch bei 300°C wird das Ausgangsprodukt nicht völlig wieder hergestellt. Das Reflexspektrum (Abbildung 33) zeigt eine breite

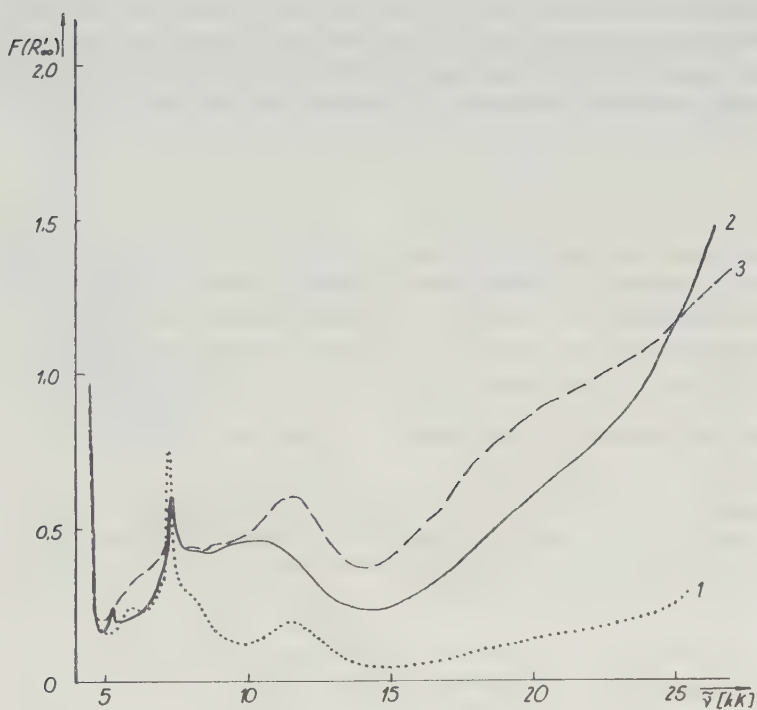


Abbildung 33: Reflexspektrum des Wasserkomplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

Bande bei 10,0 kK (die Bande bei 5,3 kK ist auf Oberschwingungen der OH-Deformationsschwingung des am Träger physisorbierten Wassers zurückzuführen, siehe Tabelle 2 in 3.3.1). Eine reproduzierbare Stöchiometrie konnte gravimetrisch nicht ermittelt werden.

#### 6.2.5.5 Luft

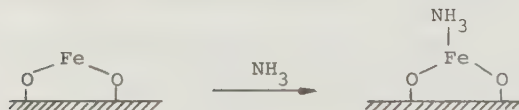
Die Reaktion des  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  mit der "Luft" setzt sich aus der Reaktion mit Sauerstoff und der Reaktion mit Wasser zusammen. Die Verbindung wird spontan grün (Sauerstoffreaktion) und verfärbt sich dann innerhalb weniger Minuten nach beige bis gelb (Wasserreaktion).

#### 6.2.5.6 Ammoniak

Die Umsetzung der Oberflächenverbindung mit Ammoniak verläuft stark exotherm zu einem gelben Produkt. Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur und leicht erhöhter Temperatur ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) vakuumstabil. Bei  $300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar ist der Komplex zerstört und die Ausgangsverbindung wird zurückerhalten.

Das Reflexspektrum (Abbildung 34) zeigt zwei Banden bei 5,9 und 10,5 kK.

Durch gravimetrische Bestimmung der Stöchiometrie des Komplexes wird ein  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Ammoniak}$ -Verhältnis von 1,05 ermittelt, das statistisch der Reaktion



entspricht.

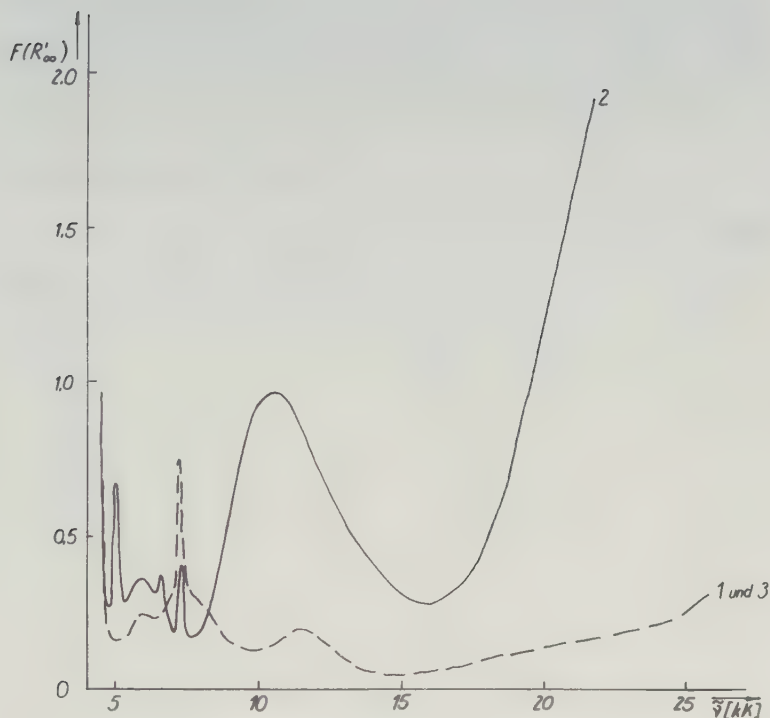


Abbildung 34: Reflexspektrum des Ammoniakkomplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{NH}_3$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{NH}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}}$

#### 6.2.5.7 Stickstoffmonoxid

Mit Stickstoffmonoxid entsteht in schwach exothermer Reaktion eine dunkelgrüne Verbindung, deren Reflexspektrum (Abbildung 35) drei sehr intensive Banden bei 13,4 kK, 15,2 kK und 17,9 kK zeigt. Dieser Komplex ist bei Raumtemperatur vakuumstabil. Bei  $300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar wird ganz allmählich eine Aufhellung zu

einem hellbraunen Produkt erreicht, das nach seinem Reflexspektrum (Abbildung 35) und den Analysenwerten zum erheblichen Teil mit der Ausgangsverbindung identisch ist ( $\text{Fe}^{2+}$ : 0,78%,  $\text{Fe}^{3+}$ : 0,18% gegenüber  $\text{Fe}^{2+}$ : 0,95%,  $\text{Fe}^{3+}$ : 0,05% bei der Ausgangsverbindung).

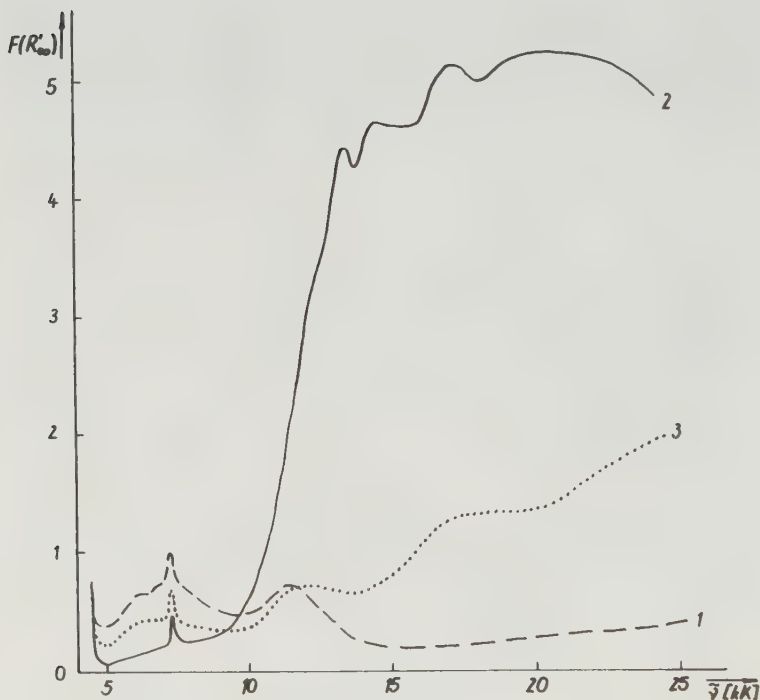


Abbildung 35: Reflexspektrum des

Stickstoffmonoxidkomplexes (1,0% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{NO}$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{NO} \rightarrow 300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

#### 6.2.5.8 Stickstoffdioxid

Bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid sind zwei Farbveränderungen zu beobachten: zuerst verfärbt sich eine Zone dunkelbraun, die dann selbständig durch die gesamte Probe wandert und ein gelbes Produkt hinterläßt. Dieses gelbe Produkt läßt sich durch Ausheizen im Vakuum bis 300°C nicht zerstören.

Im Reflexspektrum (Abbildung 36) sind die beiden energie-

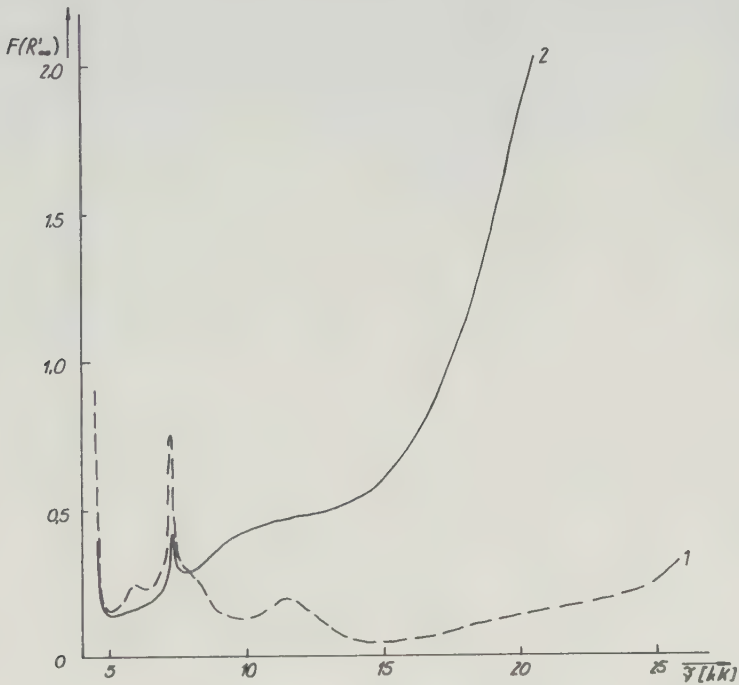


Abbildung 36: Reflexspektrum des Stickstoffdioxid-komplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{NO}_2$

ärmeren Banden der Oberflächenverbindung verschwunden, bei 11,3 kK ist eine Schulter in einer in den charge-transfer Bereich ansteigenden sehr breiten Bande zu sehen.

Wie nach diesem Spektrum zu erwarten, ist der größte Teil des Eisens zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert worden:  $\text{Fe}^{2+}$ : 0,35%,  $\text{Fe}^{3+}$ : 1,13% gegenüber  $\text{Fe}^{2+}$ : 1,52%,  $\text{Fe}^{3+}$ : 0,07% der Ausgangsverbindung.

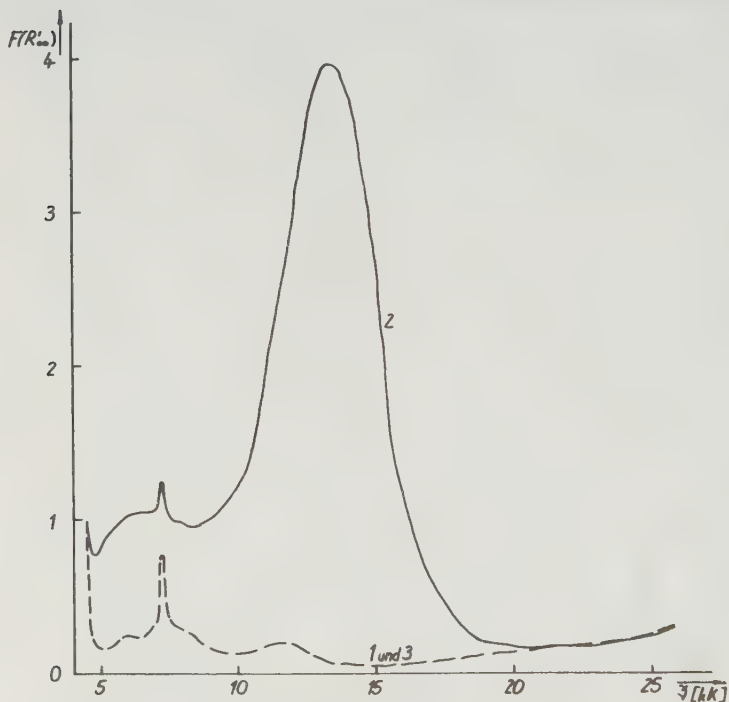


Abbildung 37: Reflexspektrum des  
Ethylenkomplexes (0,64% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$

3:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 300^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

#### 6.2.5.9 Ethylen

Ethylen bildet mit der Oberflächenverbindung einen hellblauen Komplex, der bereits im Vakuum bei Raumtemperatur wieder Ethylen abgibt. Bei  $300^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar ist die ursprüngliche Oberflächenverbindung wiederhergestellt. Anzeichen für eine Polymerisation des Ethylens unter diesen Bedingungen ergeben sich nicht. Im Reflexspektrum des Komplexes (Abbildung 37) tritt eine sehr intensive Bande bei 13,4 kK auf.

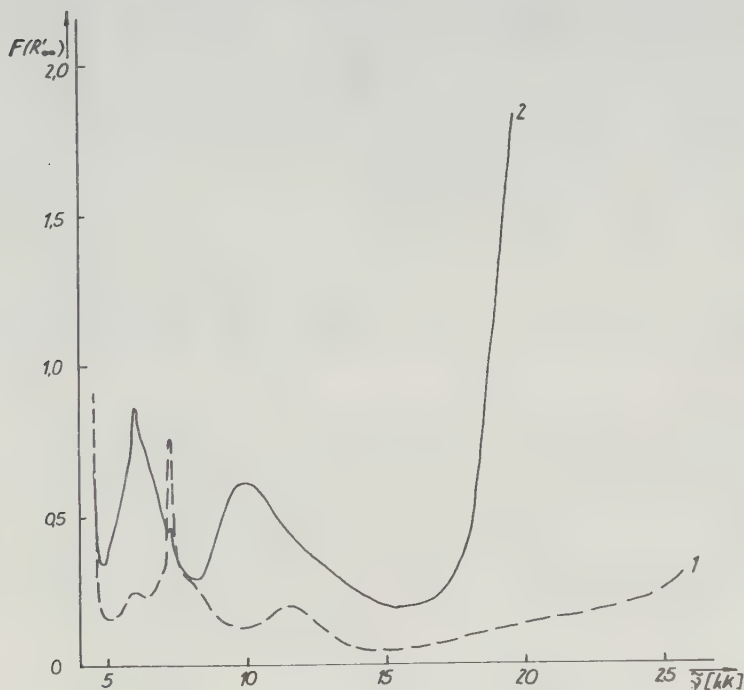


Abbildung 38: Reflexspektrum des Pyridinkomplexes (1,0% Fe)

1:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

2:  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

#### 6.2.5.10 Pyridin

Die Darstellung des Pyridinkomplexes erfolgte durch Behandlung der Oberflächenverbindung mit einem durch sauerstofffreies Pyridin geleiteten Argonstrom. Es bildet sich eine hellgrüne Verbindung, die bis  $300^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar stabil ist und erst bei einer Reaktivierung 600/Ar/1 die Ausgangsverbindung ergibt.

Das Reflexspektrum (Abbildung 38) zeigt zwei Banden bei 6,3 und 10,0 kK.

#### 6.2.5.11 Wasserstoff/Stickstoff/Kohlendioxid

Eine Reaktion der Eisen-II-oberflächenverbindung mit diesen Gasen konnte bei Raumtemperatur (bzw. für Stickstoff bis zu  $300^{\circ}\text{C}$ ) nicht festgestellt werden.

#### 6.2.5.12 Weitergehende Versuche

Neben der "nackten"-Eisen-II-oberflächenverbindung reagieren auch der Sauerstoff- und der Wasserkomplex mit Kohlenmonoxid und Ethylen.

Der Sauerstoffkomplex reagiert bei der Umsetzung mit Kohlenmonoxid unter Abgabe von Kohlendioxid zum Kohlenmonoxidkomplex. Hieraus wird durch Evakuieren bei  $50^{\circ}\text{C}$  die "nackte" Oberflächenverbindung zurückerhalten. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Umsetzung mit Ethylen.

Der Wasserkomplex reagiert mit Kohlenmonoxid zu einer grauen Verbindung, die nicht mit dem Kohlenmonoxidkomplex der "nackten" Eisen-II-oberflächenverbindung identisch ist und in zwei Stufen (Abpumpen bei Raumtemperatur und bei  $100^{\circ}\text{C}$ ) wieder zum Wasserkomplex zurückgeführt werden kann. In Abbildung 39 sind diese Reaktionen zusammengefaßt.

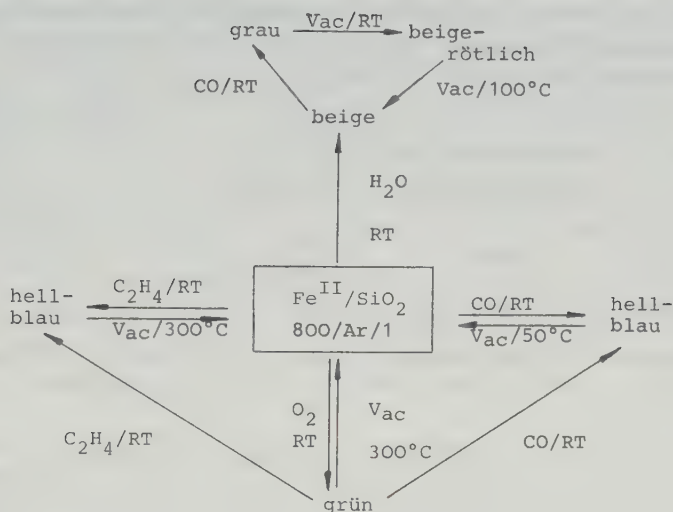


Abbildung 39: Einige Reaktionen von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  mit verschiedenen Liganden ( $\text{Vac}$ :  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar)

### 6.3. Dotierung mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von technischen Eisenkatalysatoren ( $\text{Fe}^\circ$ ,  $\text{Fe}$ -oxide auf Trägern) wird als Dotierungsmaterial in der Regel Eisen-III-nitrat verwendet. Deshalb sollte an einem Beispiel versucht werden, ob unter den hier verwendeten Bedingungen aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  ebenfalls  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindungen erhalten werden können.

Dazu wurde eine 1%ige Dotierung entsprechend der Dotierungsmethode B aus Ethanol dargestellt und 800/Ar/1 aktiviert. Es zeigt sich, daß auch hierbei überwiegend  $\text{Fe}^{\text{II}}$  auf der Oberfläche erhalten wird (s. Tabelle 22). Das Produkt ist jedoch hellbraun und inhomogen. Das Reflexspektrum weist prinzipiell

die gleiche Struktur auf wie die entsprechenden Spektren der Eisenhalogeniddotierungen, ist aber wegen der Inhomogenität der Verbindung qualitativ schlechter.

Tabelle 22: Dotierung mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  -  
Dotierungsmethode B aus Ethanol

| Aktivierung | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|-------------|-----------|-------------------|-------------------|------|
| getrocknet  | hellgelb  | 0,06              | 0,92              | 0,98 |
| 800/Ar/1    | hellbraun | 0,90              | 0,04              | 0,94 |

Als Beispiel für eine Ligandenreaktion wurde die Umsetzung mit Kohlenmonoxid getestet. Es wird eine blaugrüne Verbindung erhalten, deren Reflexspektrum - mit den oben erwähnten Einschränkungen - dem der entsprechenden Halogeniddotierungen gleicht.

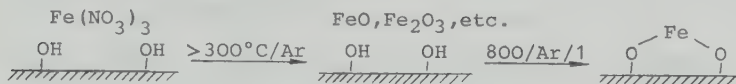
Auch aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Dotierungen entsteht somit die gleiche Struktur auf der Trägoberfläche  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ .

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Bildung der Eisenoberflächenverbindung auf prinzipiell unterschiedlichen Reaktionswegen möglich ist. Während für die Eisenhalogeniddotierungen eine Abspaltung von HCl die plausibelste Erklärung ist, z.B.



ist ein ähnlicher Reaktionsweg für  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  nicht vorstellbar. Vielmehr muß angenommen werden, daß als Zwischenprodukte feinverteilte oxidische Spezies auftreten ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ). Im Gegensatz zum Mangansystem [144], in dem aus Mangannitrat keine Oberflächenverbindung sondern feinverteiltes  $\text{MnO}$  auf der Oberfläche entsteht, reagieren die analogen Eisenoxide

(in statu nascendi) zumindest zu einem erheblichen Teil mit der Silicageloberfläche



unter Ausbildung der zweibeinigen Eisenoberflächenverbindung.

#### 6.4 "in situ" Dotierung

Als "in situ" Dotierung werden Proben bezeichnet, bei denen das Dotierungsmaterial vor der Aktivierung auf der Oberfläche umgesetzt wird.

Anlaß zu diesem Versuch waren Ergebnisse, die bei der Untersuchung des  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  Systems [28] erzielt wurden. Hier zeigt sich, daß qualitativ bessere Oberflächenverbindungen gebildet werden, wenn die mit anorganischen Kobaltverbindungen dotierten Proben vor der Aktivierung mit Ammoniak umgesetzt werden. Um die mit Dotierungsmethode A erhaltenen nach den  $\text{Fe}^{2+}$ -Analysen nicht zufriedenstellenden Produkte zu verbessern, wurde eine Probe einer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung mit Ammoniak behandelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Im Waschwasser ist kein  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  nachweisbar. Die getrocknete Probe ist orange und weist nur noch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  auf. Die aktivierte Substanz (800/Ar/1) ist inhomogen und zeigt bezüglich des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Gehaltes keine Verbesserung gegenüber den unbehandelten aktivierten Proben aus der Dotierungsmethode A (siehe Tabelle 23 bzw. als Vergleich Tabelle 12).

Tabelle 23: "in situ" Dotierung mit Ammoniak

| Aktivierung | Farbe  | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %ΣFe |
|-------------|--------|-------------------|-------------------|------|
| getrocknet  | orange | 0                 | 0,81              | 0,81 |
| 800/Ar/1    | beige  | 0,24              | 0,49              | 0,73 |

Ausgangsdotierung:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Dot.-methode A

Das Reflexspektrum und die Reaktionen mit Liganden weisen ebenfalls keine Unterschiede zu den "unbehandelten" Dotierungen auf.

#### 6.5 Optimierte Eisen-II-Oberflächenverbindung aus anorganischen Dotierungen

Die Bedingungen für die Darstellung einer bezüglich  $\text{Fe}^{\text{II}}$  optimierten Eisenoberflächenverbindung auf Silicagel können zusammengefaßt aus den Kapiteln 6.2 bis 6.4 folgendermaßen beschrieben werden:

- Dotierungsmethode B oder C mit  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Eisenkonzentration  $< 1,5\%$
- Aktivierungstemperatur  $800^\circ\text{C}$
- Aktivierungsgas Argon
- Aktivierungszeit 1 h

Die so entstandene Verbindung zeigt im NIR/VIS-Reflexspektrum drei Banden bei 5,9 kK, 7,4 kK und 11,4 kK. Der BE-Wert beträgt 711,3 eV.

## 6.6 Dotierungen mit Eisensilylamiden

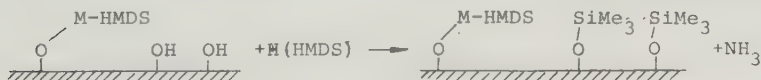
### 6.6.1 Allgemeines

Untersuchungen mit metallorganischen Übergangsmetallverbindungen als Dotierungsmaterialien für oxidische Träger zur Bildung speziell olefinpolymerisationsaktiver Spezies stammen von BALLARD [155], KAROL [156] und YERMAKOV [157,158]. Zusammenfassungen sind in [159] und [160] angegeben.

Wie bereits in Kapitel 4.1 kurz beschrieben reagieren Übergangsmetallsilylamide  $M(HMDS)_n$  mit den aciden Wasserstoffen von Silanolgruppen auf der Silicageloberfläche, z.B.

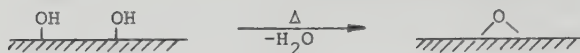


Das dabei freigesetzte Hexamethyldisilazan reagiert gleichzeitig mit weiteren Silanolgruppen unter Ausbildung eines neuartigen, hydrophoben silylierten Oberflächenverbindingssystems, das mit den früher verwendeten metallorganischen Dotierungsverbindungen nicht darstellbar,



in Argon bis 300-400°C stabil ist und darüber zerstört wird [67] unter Rekonstruktion der Silanolgruppen, die dann zum normalen Oberflächenverbindingssystem weiterregieren.

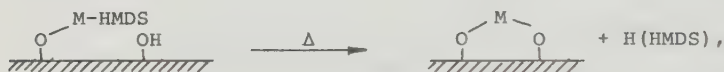
NAUMANN [140,141] und STACH [161] haben gezeigt, daß die OH-Gruppen auf der Silicageloberfläche nicht gleichwertig sind und daß durch thermische Behandlung des Silicagels einerseits bestimmte strukturelle Einheiten angereichert werden können, andererseits dabei gespannte Oberflächen-siloxane entstehen:



Mit diesen Oberflächensiloxanen können die Übergangsmetall-silylamide ebenfalls reagieren, wobei in der Nebenreaktion wieder eine silylierte Oberfläche mit vergleichbarer thermischer Stabilität wie oben entsteht:



Durch weitere thermische Aktivierung können die restlichen HMDS-Liganden zur Reaktion mit dem Träger gebracht werden, z.B.



so daß auf diese Art gleiche oder ähnliche Strukturen auf der Oberfläche entstehen wie bei Dotierungen mit anorganischen Verbindungen.

Ziele der Untersuchungen an Eisensilylamiddotierungen waren

- (i) Die Bestätigung der Struktur für  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  aus anorganischen Dotierungen durch Darstellung gleicher Oberflächenspezies über die oben skizzierten bekannten Reaktionswege;
- (ii) die Darstellung einer dreibeinigen koordinativ ungesättigten Eisenoberflächenverbindung (aus der theoretisch günstigsten Ausgangsverbindung  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ ), wie sie für Vanadium kürzlich beschrieben [26,67] und von REBENSTORF [138] auch für Eisen postuliert wurde (aber die ausgehend von anorganischen Eisenverbindungen im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden konnte, s. Kapitel 6.2 und 6.3).

### 6.6.2 Thermische Vorbehandlung des Trägers

Die Notwendigkeit der thermischen Vorbehandlung des Trägers ergibt sich schon aus der großen Empfindlichkeit der Eisensilylamide gegenüber Wasser (und Sauerstoff im Falle des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ ), so daß physisorbiertes Wasser auf der Silicageloberfläche auf jeden Fall entfernt werden muß. Darüberhinaus reagieren, wie die bereits erwähnten Untersuchungen von NAUMANN [140,141] gezeigt haben, die auf der Silicageloberfläche vorliegenden unterschiedlichen OH-Gruppen bei verschiedenen Temperaturen zu Siloxanen. Dadurch wird sowohl die OH-Gruppenkonzentration verändert als auch die zur Verfügung stehende OH-Gruppenstruktur beeinflußt.

Abbildung 40 zeigt eine DTG-Aufnahme eines Silicagels

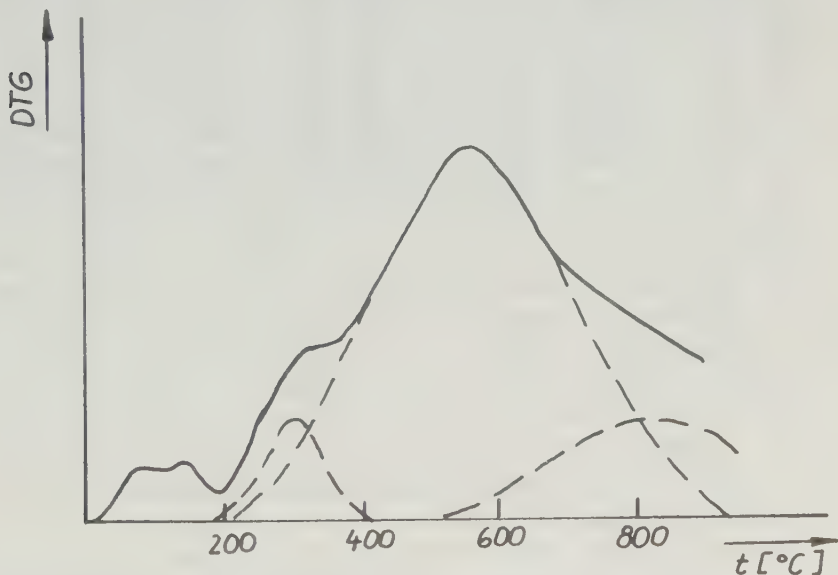
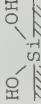
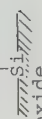


Abbildung 40: DTG-Aufnahme eines Silicagels "Merck 7733"  
(nach [141])

Tabelle 24: Thermische Vorbehandlung des Silicagels

| Kurzbezeichnung  | therm. Behandlung | Reaktion                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Anzahl der<br>OH-Gruppen/100 Å <sup>2</sup> |
|------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| T <sub>200</sub> | 200/Ar/1          | Entfernung des physisorbier-<br>ten Wassers                                                                                                                                                                                                                                                   | 4,4                                         |
| T <sub>400</sub> | 400/Ar/1          | Kondensation der geminal-<br>vicinalen OH-Gruppen                                                                                                                                                                                                                                             | 3,8                                         |
|                  |                   |                                                                                                                                                                                                              |                                             |
| T <sub>600</sub> | 600/Ar/1          | Kondenstion der singular-<br>vicinalen OH-Gruppen                                                                                                                                                                                                                                             | 2,4                                         |
|                  |                   |                                                                                                                                                                                                              |                                             |
| T <sub>800</sub> | 800/Ar/1          | Entfernung aller OH-Gruppen mit<br>Ausnahme der<br>geminal-isolierten: <br>singular-isolierten <br>und der "bulk"-Hydroxide | 1,5                                         |

"Merck 7733". Die den einzelnen Peaks ( 200°C, 380°C, 580°C, 800°C) entsprechenden Reaktionen und OH-Gruppenkonzentrationen sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Um einer Verwechslung der thermischen Vorbehandlung des Silicagels und der Angabe der Aktivierungsstufe einer Dotierung vorzubeugen, wird im folgenden die thermische Vorbehandlung des Silicagels als

$$T_{200} = 200/\text{Ar}/1$$

$$T_{400} = 400/\text{Ar}/1$$

$$T_{600} = 600/\text{Ar}/1$$

$$T_{800} = 800/\text{Ar}/1$$

angegeben.

#### 6.6.3 Dotierungen

Im Gegensatz zu den verschiedenen Dotierungsmethoden mit den Eisenhalogeniden (Dotierungsmethoden A bis C, Kapitel 6.2.1) gibt es wegen der bereits mehrfach hervorgehobenen Empfindlichkeit für die metallorganischen Verbindungen nur eine Dotierungsmethode: die Substanz wird in einem trockenen und sauerstofffreien organischen Lösungsmittel aufgelöst und mit dem vorbehandelten Silicagel versetzt. Die gesamte gelöste Substanz wird innerhalb von 5 bis 15 min. (je nach Vorbehandlung des Trägers und Konzentration) vom Silicagel adsorbiert, das klare Lösungsmittel wird abgegossen oder im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende dotierte Träger getrocknet.

Die so dargestellten Produkte sind ausnahmslos homogene, frei fließende Substanzen, die sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff/Feuchtigkeit sind und deshalb unter vollständig inerten Bedingungen gehandhabt werden müssen.

#### 6.6.4 $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$

##### 6.6.4.1 Variation der Trägervorbehandlung

Die in Tabelle 24 beschriebenen unterschiedlich vorbehandelten Silicagеле wurden als Träger für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen getestet. Die Entfärbung der dunkelgrünen  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Lösung beginnt bei allen Silicagelen sofort und ist nach längstens 15 min. abgeschlossen. Auch ein Dotierungsversuch bei erniedrigter Temperatur ( $-25^\circ\text{C}$ ) ergibt keine andere Entfärbungszeit. Die Farben der dotierten Silicagele variieren zwischen orange und dunkelrot, während die Reflexspektren identisch sind. Die Entfärbungszeiten und die Farben der getrockneten Dotierungen sind in Tabelle 25 angegeben, ein Beispiel für ein Reflexspektrum einer getrockneten Dotierung ist in Abbildung 41 gezeigt.

Tabelle 25:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen auf unterschiedlich vorbehandelten Silicagelen

| Silicagelvor- <sup>a)</sup><br>behandlung | Entfärbungszeit<br>min. | Farbe     |
|-------------------------------------------|-------------------------|-----------|
| $T_{200}$                                 | 10                      | orange    |
| $T_{200}^{\text{b)}$                      | 10                      | orange    |
| $T_{400}$                                 | 5                       | orangerot |
| $T_{600}$                                 | 5                       | orangerot |
| $T_{800}$                                 | 15                      | dunkelrot |

a) alle Dotierungen aus Pentan mit 0,7-0,8%  $\text{Fe}^{\text{III}}$

b) bei  $-25^\circ\text{C}$

Obwohl es bei den Dotierungen zu einem markanten Farbwechsel (dunkelgrün — orange) kommt, reagiert  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  bei Raumtemperatur noch nicht mit der Silicageloberfläche. Für die getrockneten Dotierungen ( $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2 h) wird ein

Eisen-/Stickstoffverhältnis von 1 : 3 gefunden, die ESCA-Messungen zeigen für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  und  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3/\text{SiO}_2$  (getrocknet) den gleichen BE-Wert (710,0 eV bzw. 710,1 eV). Dies ist besonders bemerkenswert, da GEYER-LIPPMANN bei dem ebenfalls trigonal-planaren  $\text{V}(\text{HMDS})_3$  schon bei Raumtemperatur eine Reaktion aller drei HMDS-Liganden mit der Silicageloberfläche festgestellt hat [26].

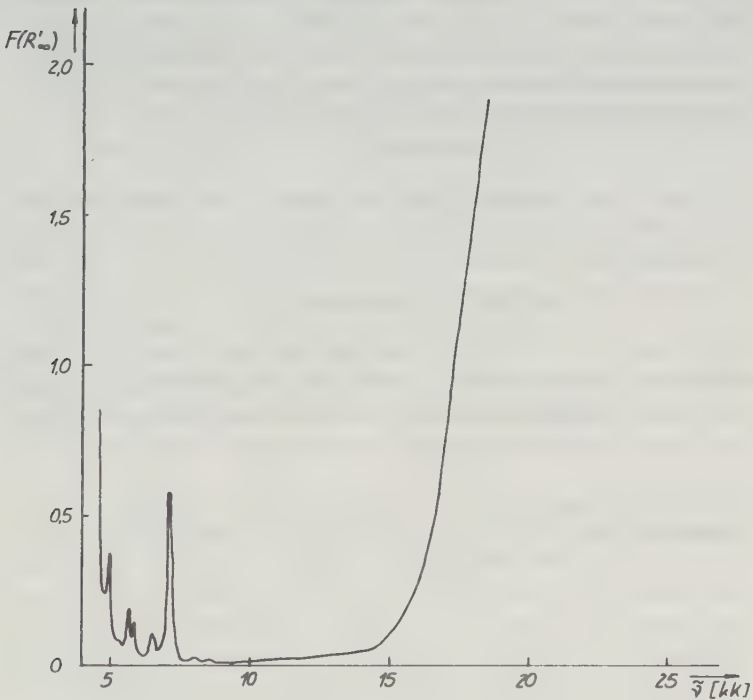
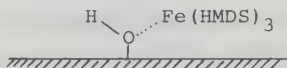
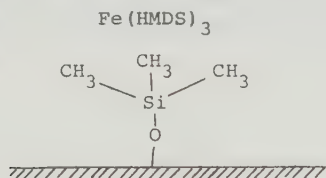


Abbildung 41: Reflexspektrum einer getrockneten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$   
Dotierung (0,68% Fe, Silicagelvorbehandlung:  
 $T_{200}$ )

Der Farbwechsel scheint eher auf die zusätzliche Koordination von Oberflächen-OH-Gruppen zurückzuführen zu sein:



Dies wird auch durch einen weiteren Dotierungsversuch unterstützt: ein völlig silyliertes Silicagel adsorbiert nur einen geringen Teil des gelösten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  innerhalb von 90 min. Das durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Produkt ist dunkelgrün (von ähnlicher Farbe wie  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ ). Eine Koordination (des Sauerstoffs) tritt bei diesem Silicagel offensichtlich nicht mehr auf:



Eine Reaktion am Licht wie bei den anorganischen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen (s. Kapitel 6.2.2.5) wird bei den  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen nicht festgestellt. Auch nach mehreren Monaten bleiben die getrockneten Dotierungen unverändert.

Die Aktivierungen der Dotierungen in Argon führen zur Reduktion des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Schon bei  $400^\circ\text{C}$  ist praktisch das gesamte  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in  $\text{Fe}^{\text{II}}$  umgewandelt. Auch hier zeigt sich - wie schon bei den Eisen-III-chlorid-Dotierungen -, daß die Oxidationsstufe II für Eisen auf der Oberfläche die thermisch stabilere ist. Insbesondere ist die Darstellung einer koordinativ ungesättigten dreibeinigen Eisenoberflächenverbindung durch thermische Aktivierung nicht möglich.

Darüberhinaus erweist sich auch bei den Aktivierungen das als monomeres wohl charakterisierte  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  auf der Oberfläche als erstaunlich reaktionsträge. Bei 400/Ar/1 wird noch ein Eisen-Stickstoff-Verhältnis von 1 : 1 festgestellt,

d.h. nur ein HMDS-Ligand hat bis zu dieser Temperatur mit der Silicageloberfläche reagiert unter Ausbildung einer einbeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung:

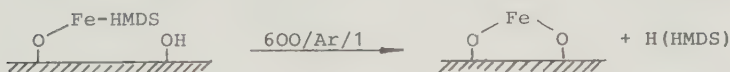


Dieses Ergebnis wird auch durch die ESCA-Messung dieser Spezies unterstützt (s. Kapitel 6.6.4.6).

Die Reaktion zu einer einbeinigen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindung ist für die  $T_{200}$ ,  $T_{400}$  und  $T_{600}$  Silicagele die gleiche. Es entstehen beigefarbene Produkte mit identischen Reflexspektren (ein Beispiel ist in Abbildung 42 gezeigt).

Die Reflexspektren dieser Spezies sind denen der zweibeinigen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindungen aus den Eisenchloriddotierungen sehr ähnlich, allerdings unterscheiden sich die Substanzen sowohl in den BE-Werten als auch bezüglich ihrer Adsorptionseigenschaften (s. Kapitel 6.4.4.6).

In der Aktivierungsstufe 600/Ar/1 entstehen auf Silicagelen  $T_{200}$ ,  $T_{400}$  und  $T_{600}$  aus den in der Stufe 400/Ar/1 vorliegenden einbeinigen zweibeinige Oberflächenverbindungen.



Diese Substanzen entsprechen in Aussehen, Reflexspektren (Abbildung 43), Adsorptionsverhalten und BE-Wert den aus den Eisenchloriden dargestellten Oberflächenverbindungen.

Nach dem Vanadium/Silicagel-System [26] ist es hiermit zum zweiten Mal gelungen, aus anorganischen und metallorganischen Dotierungen identische Oberflächenstrukturen zu er-

halten, während in der Mehrzahl der untersuchten Systeme (Chrom, Mangan, Kobalt, Kupfer auf Silicagel) dies nicht möglich war. Diese Überinstimmung ist jedoch kein Struktur-  
beweis für eine aus wässrigen Dotierungen mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ver-  
bindungen entstandene Oberflächenverbindung, weil die Bil-  
dung der zweibeinigen Oberflächenspezies (aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ )

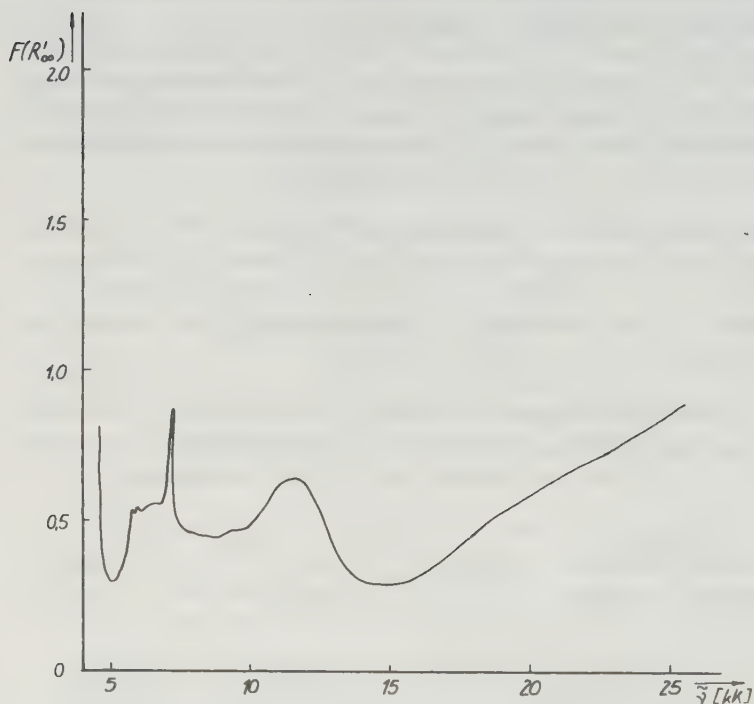


Abbildung 42: Reflexspektrum einer 400/Ar/1 aktivierten  
 $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung (0;64% Fe, Silicagelvor-  
behandlung:  $T_{200}$ )

unter Änderung der Oxidationsstufe abläuft. Die Aktivierungsstufe 800/Ar/1 verändert die Substanz auf Silicagel T<sub>200</sub> nur wenig. Eine Verfärbung nach braun deutet auf eine geringfügige Zersetzung hin. Im Reflexspektrum (Abbildung 44) ist die Bande bei 11,4 kK als Schulter in einer bei relativ niedriger Energie beginnenden charge-transfer-Bande zu erkennen.

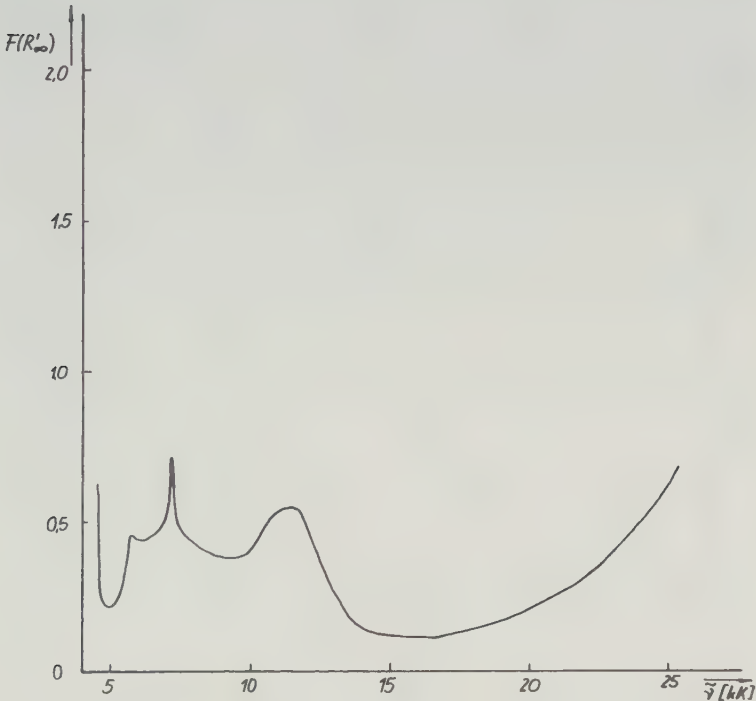


Abbildung 43: Reflexspektrum einer 600/Ar/1 aktivierten  $Fe(HMDS)_3$  Dotierung (0,78% Fe, Silicagelvorbehandlung: T<sub>400</sub>)

Die Dotierungen auf  $T_{400}$  und  $T_{600}$  Silicagelen dagegen werden in dieser Aktivierungsstufe schwarz. Gleichzeitig nimmt der bei 600/Ar/1 noch vorhandene  $Fe^{III}$ -Anteil auf Null ab, während der  $Fe^{II}$ -Anteil nahezu konstant bleibt. Das  $Fe^{III}$  wird also offenbar hierbei bis zum  $Fe^0$  reduziert (das bei der Analyse nicht mit erfaßt wird, aber bei der ESCA-Messung nachgewiesen wurde) und färbt dadurch die Substanz schwarz.

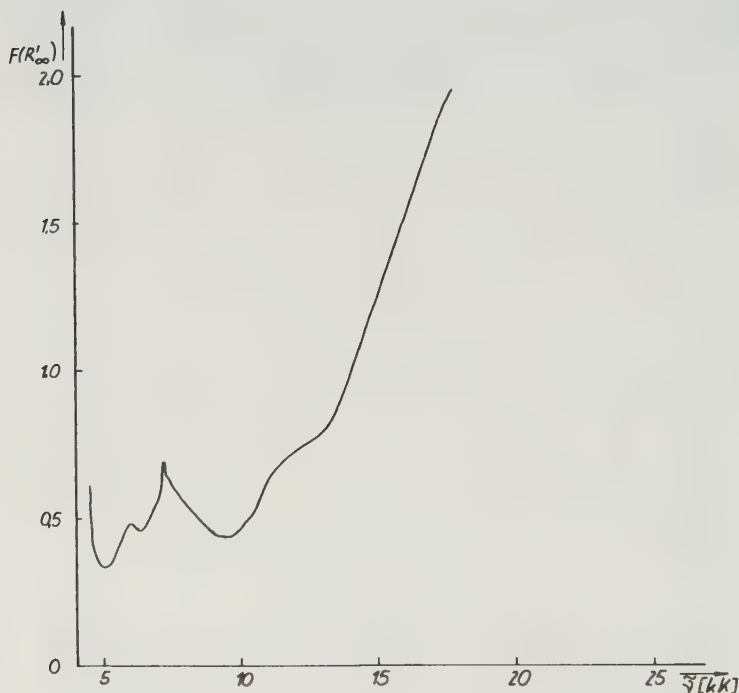


Abbildung 44: Reflexspektrum einer 800/Ar/1 aktivierten  $Fe(HMDS)_3$  Dotierung (0,65% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ ).

Auf  $T_{800}$  Silicagel entstehen in allen Aktivierungsstufen schwarze Verbindungen. Das eingesetzte  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  wird zwar weitgehend zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduziert (in den Stufen 400/Ar/1 und 600/Ar/1), die Ausbildung einer einbeinigen Oberflächenverbindung ist aber höchstens in geringem Umfang möglich: bei 400/Ar/1 beträgt das Eisen/Stickstoff-Verhältnis noch 1 : 1,5. Gegen eine Stabilisierung des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  auf der Silicageloberfläche durch die Bildung einer einbeinigen Oberflächenverbindung spricht auch das Verhalten bei 800/Ar/1. Nahezu das gesamte Eisen wird hier zu  $\text{Fe}^0$  reduziert und nicht nur, wie bei den Silicagelen  $T_{400}$  und  $T_{600}$ , der bei 600/Ar/1 noch vorhandene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil. Andererseits wird jedoch durch dieses Verhalten ein Weg aufgezeigt, aus metallorganischen Verbindungen durch Zersetzung in inerter Atmosphäre auf reaktionsträgen Silicagelen feinverteiltes Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) in einem Hochtemperaturverfahren darzustellen, ein Problem, an dem gerade wegen der Wechselwirkung zwischen Träger und Metallatom im niedrigen Konzentrationsbereich auch z.Zt. noch gearbeitet wird (s. z.B. [128]).

Auf  $T_{800}$  Silicagel ist somit eine Eisenoberflächenverbindungsbildung nicht möglich.

Farben und Analysendaten der einzeln Aktivierungen sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Neben den unterschiedlich thermisch vorbehandelten Silicagelen wurde, wie bereits oben kurz erwähnt, ein völlig silyliertes Silicagel als Träger verwendet. Die Aktivierung dieser Substanz bei 400/Ar/1 und 600/Ar/1 ergibt jedoch keine Hinweise auf eine Reaktion zwischen  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  und der Oberfläche. Die Substanzen sind braun bis dunkelbraun, ihre Reflexspektren zeigen kein Anzeichen für die Ausbildung der Oberflächenverbindungen:

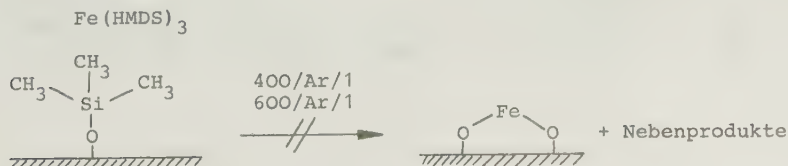


Tabelle 26: Aktivierungen von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen auf unterschiedlich vorbehandelten Silicagelen

| Silicagelvor-<br>behandlung | Aktivierung | Farbe     | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | %N   | Fe <sup>2+</sup> :N |
|-----------------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------|------|---------------------|
| T <sub>200</sub>            | 200/Ar/1    | beige     | 0,11              | 0,50              | -    | -                   |
|                             | 400/Ar/1    | hellbeige | 0,64              | 0                 | 0,13 | 1:0,81              |
|                             | 600/Ar/1    | hellbeige | 0,62              | 0,02              | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | braun     | 0,62              | 0,03              | -    | -                   |
| T <sub>400</sub>            | 400/Ar/1    | hellbeige | 0,72              | 0,04              | 0,22 | 1:1,21              |
|                             | 600/Ar/1    | weiß      | 0,66              | 0,12              | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz   | 0,62              | 0                 | -    | -                   |
| T <sub>600</sub>            | 400/Ar/1    | beige     | 0,50              | 0,02              | 0,14 | 1:1,12              |
|                             | 600/Ar/1    | hellgrau  | 0,50              | 0,04              | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz   | 0,54              | 0                 | -    | -                   |
| T <sub>800</sub>            | 400/Ar/1    | schwarz   | 0,83              | 0,06              | 0,33 | 1:1,58              |
|                             | 600/Ar/1    | schwarz   | 0,91              | 0,04              | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz   | 0,04              | 0 <sup>a)</sup>   | -    | -                   |

a) Gesamteisengehalt: 1,00%

Erläuterung: Die Summe aus Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> steht, wenn nicht anders angegeben, für den Gesamteisengehalt. Der Stickstoffwert wurde für Aktivierungen >400/Ar/1 nicht bestimmt, da wegen der Reaktion des freigesetzten H(HMDS) mit Oberflächen-siloxanen eine direkte Träger-Stickstoffbindung möglich ist, so daß der Stickstoffwert für das Fe<sup>2+</sup>:N-Verhältnis keine Aussagekraft hat.

Offensichtlich wird durch die fehlende Koordination des Träger-sauerstoffs mit dem  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  die Reaktion mit der Trägeroberfläche unterbunden. Durch thermische Aktivierung wird lediglich eine Zersetzung der Verbindung erreicht.

Die getrockneten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ -Dotierungen reagieren mit Feuchtigkeit/Luft spontan zu weißen bis hellgelben Substanzen. Die Reflexspektren ändern sich nur insoweit, als die charge-transfer-Bande bei etwas höherer Energie ansteigt. Die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Analysenwerte bleiben quasi unbeeinflusst.

Bei Aktivierung dieser der Luft ausgesetzten Dotierungen wird das Eisen ebenfalls zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduziert, es entsteht jedoch keine mit den nicht der Luft ausgesetzten Dotierungen vergleichbare Oberflächenverbindung. Tabelle 27 gibt die Farben und Analysendaten dieser Aktivierungen an.

Tabelle 27:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung an der Luft und Aktivierung (Silicagelvorbehandlung:  $\text{T}_{400}$ )

| Aktivierung              | Farbe    | % $\text{Fe}^{2+}$ | % $\text{Fe}^{3+}$ |
|--------------------------|----------|--------------------|--------------------|
| getrocknet <sup>a)</sup> | orange   | 0,02               | 0,83               |
| an Luft                  | hellgelb | 0,01               | 0,85               |
| 600/Ar/1                 | braun    | 0,80               | 0,05               |
| 800/Ar/1                 | schwarz  | 0,82               | 0,01               |

a) unter Argon

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auf den Silicagelen  $\text{T}_{200}$ ,  $\text{T}_{400}$  und  $\text{T}_{600}$  mit  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Eisenoberflächenverbindungen dargestellt werden können, die schon in der Aktivierungsstufe 600/Ar/1 identisch mit den aus den Eisenhalogeniden dargestellten Oberflächenverbindungen (Aktivierungsstufe 800/Ar/1) sind und die die optimierte Spezies darstellen.

#### 6.6.4.2 Variation der Eisenkonzentration

Durch die Weiterreaktion der freigesetzten HMDS-Liganden mit der Silicageloberfläche (s. Kapitel 6.6.1) und dem damit verbundenen "Verbrauch" von Reaktionspartnern für die Oberflächenverbindungsbildung ist die maximale Eisenkonzentration beschränkt. Pro  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  reagieren - neben der Bildung der zweibeinigen Eisenoberflächenverbindung - sechs weitere  $\text{>Si-}$  bzw.  $\text{>Si-O-}$ Einheiten. Aus der bekannten Silanolgruppenkonzentration (Tabelle 24) und unter Zugrundelegung eines 75%igen Umsatzes (aus sterischen Gründen) ergibt sich für ein  $\text{T}_{200}$  Silicagel eine maximale Eisenkonzentration von  $\sim 2\%$ .

Wird ferner berücksichtigt, daß aus anorganischen Dotierungen eine optimale Eisenkonzentration von  $< 1,5\%$  Fe gefunden wird (s. Kapitel 6.2.2.4), obwohl eine entsprechende Kalkulation eine maximale theoretische Eisenkonzentration von  $\sim 7\%$  ergibt, so ist es wenig sinnvoll, Konzentrationen  $> 1\%$  Fe für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen anzuwenden. Demzufolge wurde der Konzentrationsbereich  $< 1\%$  Fe getestet.

Hier lassen sich zwischen 0,2 und 0,8% Fe keine Unterschiede bei den 600/Ar/1 aktivierten Produkten feststellen. Sowohl Aussehen, als auch Reflexspektren und Adsorptionsreaktionen sind identisch. Eine Abhängigkeit der Eisenoberflächenverbindung von der Konzentration besteht in diesem Konzentrationsbereich somit nicht.

#### 6.6.4.3 Variation des Aktivierungsgases

Bei der Aktivierung der anorganischen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen in reduzierender Atmosphäre wurden schwarze, also mit den Aktivierungen in inerte Atmosphäre nicht vergleichbare Produkte erhalten (s. Kapitel 6.2.2.3).

Das Verhalten der  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ -Dotierungen bei der Aktivierung in Kohlenmonoxid wurde mit zwei unterschiedlich vorbehandelten Silicagelen getestet.

Auf Silicagel  $T_{400}$  entsteht bei 600/CO/1 das gleiche Produkt wie bei den entsprechenden Argonaktivierungen. Die Substanzen zeigen das gleiche Reflexspektrum und das gleiche Adsorptionsverhalten. Dies macht deutlich, daß die Bildung der Oberflächenverbindung bei niedrigerer Temperatur abgeschlossen ist als bei den entsprechenden anorganischen Dotierungen und daß die einmal gebildete zweibeinige Oberflächenverbindung gegenüber der Reduktion durch Kohlenmonoxid resistent ist.

Ein anderes Verhalten wird auf  $T_{800}$  vorbehandeltem Silicagel beobachtet. Hierbei entsteht (800/CO/1) wie auch bei den entsprechenden Argonaktivierungen ein schwarzes Produkt, allerdings enthält diese Substanz nur noch eine Spur von Eisen und insbesondere - im Gegensatz zu den Argonaktivierungen - kein  $Fe^0$  (ESCA). Dies legt den Schluß nahe, daß auf diesem Silicagel, wo keine zweibeinige Oberflächenverbindung gebildet wird, der größte Teil des eingesetzten  $Fe(HMDS)_3$  mit dem Kohlenmonoxid zu flüchtigen Eisencarbonylen reagiert.

#### 6.6.4.4 Hydrolyse der $Fe(HMDS)_3$ Dotierung

Die Hydrolyse einer  $Fe(HMDS)_3$  Dotierung in siedendem sauerstofffreien Wasser führt zu sofortiger Ammoniakentwicklung. Eisen wird dabei weder in der Oxidationsstufe III noch in der Stufe II von der Oberfläche gelöst.

Die thermische Aktivierung der hydrolysierten Probe ergibt bei 800/Ar/1 das gleiche Produkt wie bei den anorganischen Dotierungen bzw. bei den  $Fe(HMDS)_3$  Dotierungen auf  $T_{200}$  und  $T_{400}$  Silicagelen in der Aktivierungsstufe 600/Ar/1. Die Reflexspektren und die Reaktionen mit geeigneten Liganden sind identisch.

Die Analysedaten und Farben sind in Tabelle 28 angegeben.

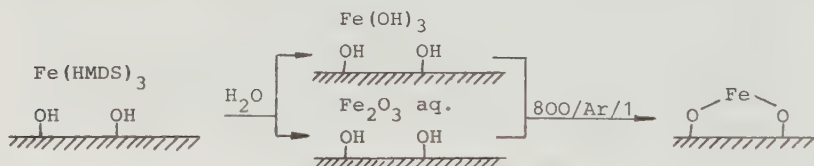
Tabelle 28: Hydrolyse und Aktivierung einer  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung

| Aktivierung              | Farbe      | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> |
|--------------------------|------------|-------------------|-------------------|
| getrocknet <sup>a)</sup> | orange     | 0                 | 0,64              |
| getrocknet <sup>b)</sup> | gelborange | 0,04              | 0,49              |
| 400/Ar/1                 | grünbraun  | 0,22              | 0,28              |
| 800/Ar/1                 | beige      | 0,55              | 0,14              |

a) aus Pentan auf Silicagel T<sub>200</sub>

b) nach der Hydrolyse

Die Bildung der Oberflächenverbindung aus der hydrolysierten Probe ist auf zwei Wegen vorstellbar: über Eisen-III-hydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder über ein hydratisiertes Eisen-III-oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ aq.}$ :



Bemerkenswert ist, daß aus der der Luft ausgesetzten Probe (s. Kapitel 6.6.4.1), bei der eine vergleichbare Reaktion ablaufen sollte (Luftfeuchtigkeit), keine zweibeinige Oberflächenverbindung entsteht. Offensichtlich spielt die Anwesenheit von Sauerstoff - wie das auch bei den Dotierungen mit Eisenhalogeniden festgestellt wurde, (vergleiche Dotierungsmethode A einerseits, Dotierungsmethoden B und C andererseits, Kapitel 6.2.1) - eine entscheidende Rolle. Der Reaktionsweg über ein Eisen-III-hydroxid erscheint somit als der wahrscheinlichere.

Ein Vergleich des Verhaltens dieser Proben mit der  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  Dotierung, für die eine Reaktion über feinverteilte Eisenoxide wahrscheinlich ist (s. Kapitel 6.3), zeigt, daß die Reaktion der Eisenoxide zur Oberflächenverbindung nur dann möglich ist, wenn auch hier Sauerstoff von vorne herein weitgehend ausgeschlossen ist.

Eine Zusammenballung der Eisenoxide unter Sauerstoffeinfluß (Klumpung) setzt die Reaktivität so stark herab, daß eine Reaktion mit Silanolgruppen oder Siloxanbrücken der Trägeroberflächen nicht mehr möglich ist.

#### 6.6.4.5 Reaktionen mit Liganden

Ein wesentliches Kriterium für die Identität von Strukturen auf der Trägeroberfläche, die auf unterschiedlichen Reaktionswegen dargestellt wurden, ist das Verhalten beim Umsatz mit Liganden.

Die aktivierten Dotierungen auf  $\text{T}_{200}$  und  $\text{T}_{400}$  Silicagelen in der Stufe 600/Ar/1 sowie die aktivierte Dotierung auf  $\text{T}_{200}$  Silicagel in der Stufe 800/Ar/1 zeigen das gleiche Reaktionsverhalten wie die aktivierten anorganischen Dotierungen (800/Ar/1).

Mit Kohlenmonoxid entsteht ein hellblauer Komplex, der im Vakuum bei  $50^\circ\text{C}$  wieder vollständig zerstört werden kann. Die Reflexspektren sind identisch mit denen der entsprechenden anorganischen Dotierungen (Abbildung 31).

Auch die Umsetzung mit Sauerstoff (dunkelgrüne Verbindung) einschließlich der Reversibilität sowie die Reaktion des Sauerstoffkomplexes mit Kohlenmonoxid verlaufen analog den anorganischen Dotierungen.

Ein anderes Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid zeigen dagegen die einbeinigen Eisenoberflächenverbindungen, d.h. die Dotierungen in der Aktivierungsstufe 400/Ar/1. Optisch wird

die CO-Adsorption durch eine schwache Verfärbung von beige nach grün angezeigt. Bei  $T_{200}$  Silicagel tritt im Reflexspektrum (Abbildung 45) jedoch keine Bandenverschiebung auf, sondern die Bande bei 11,4 kK nimmt neben einer Verbreiterung an Intensität zu.

Das Kohlenmonoxid kann unter Wiederherstellung die Ausgangssubstanz im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt werden.

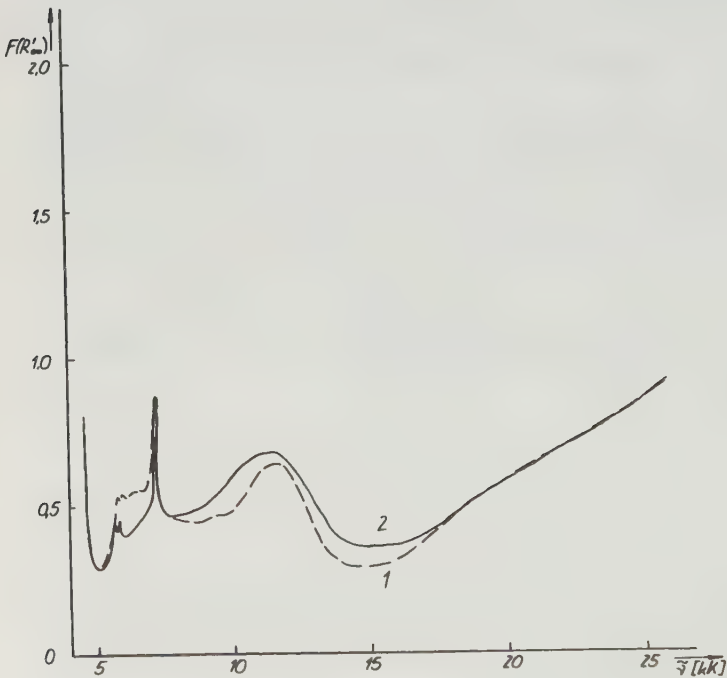


Abbildung 45: CO Komplex einer 400/Ar/1 aktivierten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$   
Dotierung auf  $T_{200}$  vorbehandeltem Silicagel (0,64% Fe)  
1:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3/\text{SiO}_2$  ( $T_{200}$  400/Ar/1)  
2: 1 + CO

Bei  $T_{400}$  Silicagelen zeigen die Reflexspektren der CO-Komplexe prinzipiell auch eine Bandenintensivierung, allerdings tritt daneben auch eine Schulter bei  $\sim 14$  kK auf, so daß hier bereits ein gewisser Anteil an zweibeiniger Eisenoberflächenverbindung vorliegt (Abbildung 46). Dies zeigt sich auch daran, daß das gesamte Kohlenmonoxid erst bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden kann (und nicht schon bei Raumtemperatur).

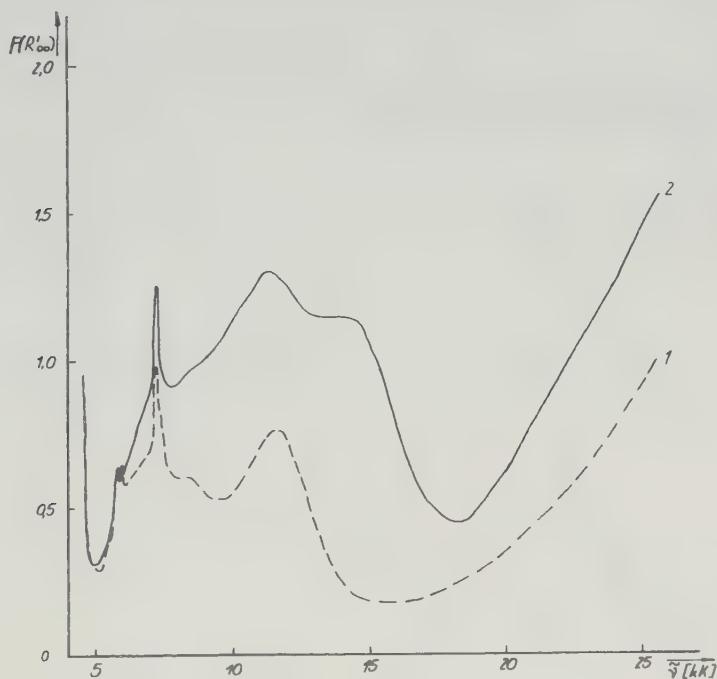


Abbildung 46: CO Komplex einer 400/Ar/1 aktivierten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung auf  $T_{400}$  vorbehandeltem Silicagel (0,76% Fe)  
 1:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3/\text{SiO}_2$  ( $T_{400}$ ) 400/Ar/1  
 2: 1 + CO

Die Reaktion mit Sauerstoff führt bei allen Dotierungen ( $T_{200}$  bis  $T_{600}$  vorbehandelten Silicagelen) in dieser Aktivierungsstufe zu dunkelgrünen Verbindungen, deren Reflexspektren eine breite Bande bei 13 kK aufweisen (Abbildung 47). Eine thermische Behandlung bei 300°C im Vakuum führt wieder zu Produkten, die koordinativ ungesättigt sind, die aber nach ihren Reflexspektren nicht völlig identisch mit den

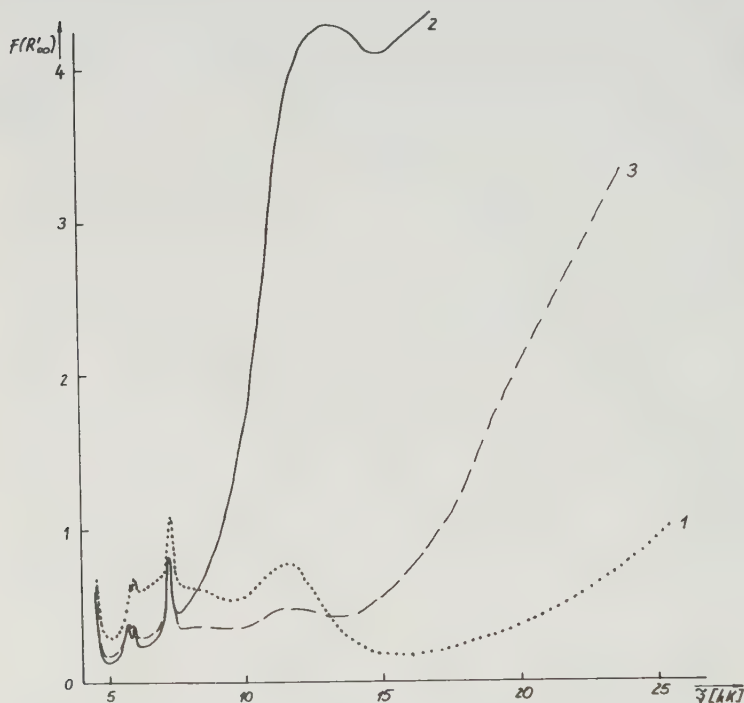


Abbildung 47:  $O_2$  Komplex einer 400/Ar/1 aktivierten  $Fe(HMDS)_3$  Dotierung (0,76% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{400}$ )  
 1:  $Fe(HMDS)_3/SiO_2$  ( $T_{400}$ ) 400/Ar/1  
 2: 1 +  $O_2$   
 3: 2 — 300°C/1,3·10<sup>-3</sup> mbar

Ausgangsverbindungen sind: die charge-transfer-Bande steigt bereits bei niedrigerer Energie an, was auf einen deutlich erhöhten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil schließen läßt (Abbildung 47).

Der Sauerstoffkomplex der einbeinigen Oberflächenverbindung reagiert nicht weiter mit Kohlenmonoxid (wie der entsprechende Komplex der zweibeinigen Oberflächenverbindung), Farbe und Reflexspektrum bleiben unverändert.

#### 6.6.4.6 ESCA-Untersuchungen

Die ESCA-Untersuchungen von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ -Dotierungen wurden an Produkten auf  $\text{T}_{200}$ - und  $\text{T}_{800}$ -vorbehandelten Silicagelen durchgeführt.

In Tabelle 29 sind die Daten für nicht trägergebundenes  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  und für die Dotierung auf  $\text{T}_{200}$  Silicagel zusammengestellt.

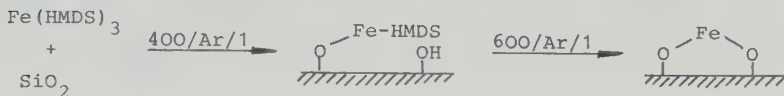
Der Vergleich der BE-Werte des nicht trägergebundenen  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  und der getrockneten Dotierung zeigt, daß eine Reaktion mit der Trägeroberfläche bei Raumtemperatur nicht stattfindet. Bei der thermischen Aktivierung wird für die Stufe 400/Ar/1 der Wert 710,6 eV gemessen und gleichzeitig ein  $\text{Fe}^{2+}/\text{N}$ -Verhältnis von 1 : 1 festgestellt (s. Tabelle 26, Kapitel 6.6.4.1), so daß dieser Wert einer einbeinigen Oberflächenspezies mit einem HMDS-Liganden zuzuordnen ist. Daß dieser Wert um 0,2 eV über dem für eine einbeinige Oberflächenspezies zu erwartenden Wert liegt, ist auf den Einfluß des HMDS-Liganden zurückzuführen (im  $\text{Co}(\text{HMDS})_2/\text{SiO}_2$ -System [28] wurde der Einfluß des HMDS-Liganden auf die einbeinige Oberflächenverbindung ebenfalls mit + 0,1 bis + 0,2 eV festgestellt).

In der Aktivierungsstufe 600/Ar/1 wird der gleiche BE-Wert gemessen wie für die Eisnehalogeniddotierungen in der Aktivierungsstufe 800/Ar/1, 711,3 eV.

Tabelle 29: Bindungsenergien (BE) und Analysendaten für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3^-$  und  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3^-$ -Dotierungen auf  $\text{T}_{200}$ -vorbehandeltem Silicagel

| Nr. | Aktivierung                                               | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | BE eV |
|-----|-----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 1   | $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$<br>(nicht trägerge-<br>bunden) | 0                 | 10,4              | 710,0 |
| 2   | Dotierung                                                 | 0,02              | 0,58              | 710,1 |
| 3   | Dotierung<br>400/Ar/1                                     | 0,64              | 0                 | 710,6 |
| 4   | Dotierung<br>600/Ar/1                                     | 0,62              | 0,02              | 711,3 |

In diesem System ( $\text{Fe}(\text{HMDS})_3/\text{SiO}_2$ ) kann somit die sukzessive Bildung der zweibeinigen Eisen-II-Oberflächenverbindung über eine entsprechende einbeinige Spezies als Zwischenprodukt verfolgt werden:



Gleichzeitig wird das von HORVATH und GEYER-LIPPMANN entwickelte "Additivitätsprinzip" [26] bestätigt: die Bindungsenergieunterschiede "pro Bein" betragen (im Eisensystem)  $\Delta\text{BE} = 0,9 \text{ eV}$  (den oben beschriebenen Einfluß des HMDS-Liganden bei der einbeinigen Oberflächenverbindung abgezogen).

Damit ist neben den übrigen Kriterien (Aussehen, Reflexspektren, Reaktionen) auch durch die ESCA-Untersuchungen sichergestellt, daß die gleiche Oberflächenspezies entsteht, eine zweibeinige Eisen-II-Oberflächenverbindung.

Abbildung 48 zeigt den Anstieg der Bindungsenergie bei der Oberflächenverbindungsbildung.

Auf  $\text{T}_{800}$  Silicagel ist, wie bereits in Kapitel 6.6.4.1 beschrieben, die Bildung einer zweibeinigen Eisenoberflächenverbindung nicht möglich. Nahezu das gesamte Eisen wird bei der Aktivierung in Argon zu  $\text{Fe}^0$  reduziert. ( $\text{BE} = 706,8 \text{ eV}$ ), nur ein geringer Anteil liegt als einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung vor. Die Analysendaten unterstützen diese Interpretation.

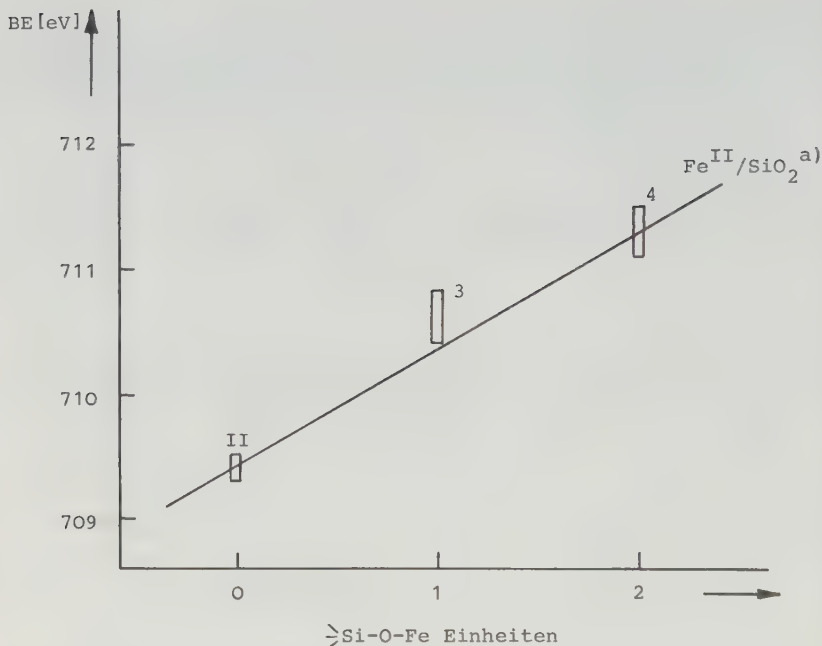


Abbildung 48: Bindungsenergie (BE) gegenüber  $\text{>Si-O-Fe}$  Einheiten,  $\text{Fe(HMDS)}_3$  Dotierung auf  $\text{T}_{200}$  vorbehandeltem Silicagel<sup>b)</sup>

II:  $\text{Fe(O-}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$  BE = 709,4 eV

3:  $\text{Fe(HMDS)}_3/\text{SiO}_2$  400/Ar/1

4:  $\text{Fe(HMDS)}_3/\text{SiO}_2$  600/Ar/1

a) Nach dem Additivitätsprinzip [26] sollte eine dreibeinige  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oberflächenverbindung (mit 3  $\text{>Si-O-Fe}$  Einheiten) eine Bindungsenergie von 712-713 eV haben.

b) Für die gemessenen Werte s. Tabelle 29

In Tabelle 30 sind die Daten für die Dotierung auf T<sub>800</sub> Silicagel zusammengefaßt.

Tabelle 30: Bindungsenergien (BE) und Analysendaten für die Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierung auf T<sub>800</sub> vorbehandeltem Silicagel

| Aktivierung | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | BE[eV]                     |
|-------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 800/Ar/1    | 0,04              | 0 <sup>a)</sup>   | 706,8; 710,7 <sup>b)</sup> |
| 800/CO/1    | 0,04              | 0                 | 710,8 <sup>b)</sup>        |

a) Diese Probe enthält Fe<sup>0</sup> (BE = 706,8 eV),

b) Spur

## 6.6.5 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$

### 6.6.5.1 Variation der Trägervorbehandlung

Die Adsorption des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  aus dem Lösungsmittel erfolgt bei allen Silicagelen ( $T_{200}$  bis  $T_{800}$  vorbehandelt) spontan, die hellgrüne Lösung ist nach maximal 10 min. völlig entfärbt. Die getrockneten Dotierungen sind hellgrün. Ihre Re-

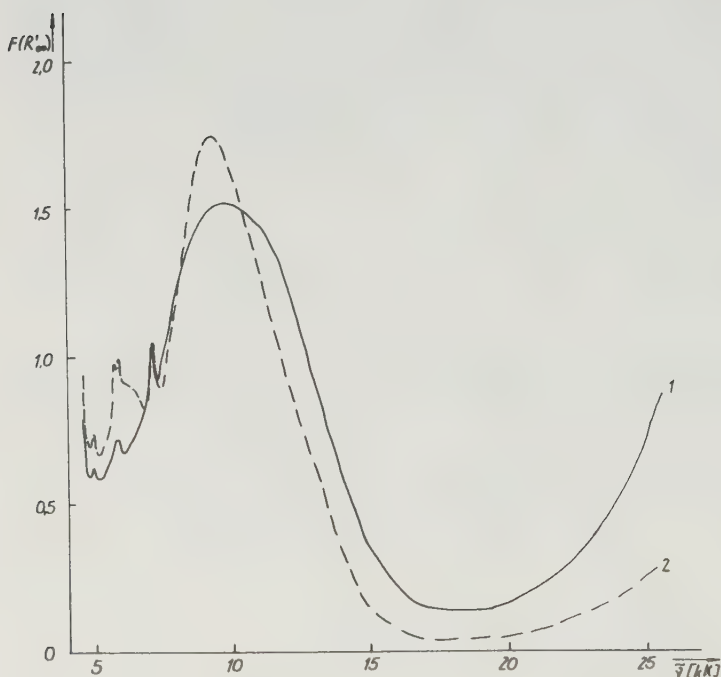


Abbildung 49: Reflexspektren getrockneter  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierungen aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ )  
1: aus Pentan (1,40% Fe)  
2: aus THF (1,36% Fe)

flexspektren sind identisch bei Dotierungen aus gleichen Lösungsmitteln, unterscheiden sich jedoch, je nachdem ob ein koordinierendes (THF) oder nichtkoordinierendes Lösungsmittel (Kohlenwasserstoff) für die Dotierung verwendet wird. Im ersten Fall treten zwei Banden bei 6,0 und 9,3 kK auf, im zweiten Fall erscheint eine breite Bande bei 10 kK (Abbildung 49).

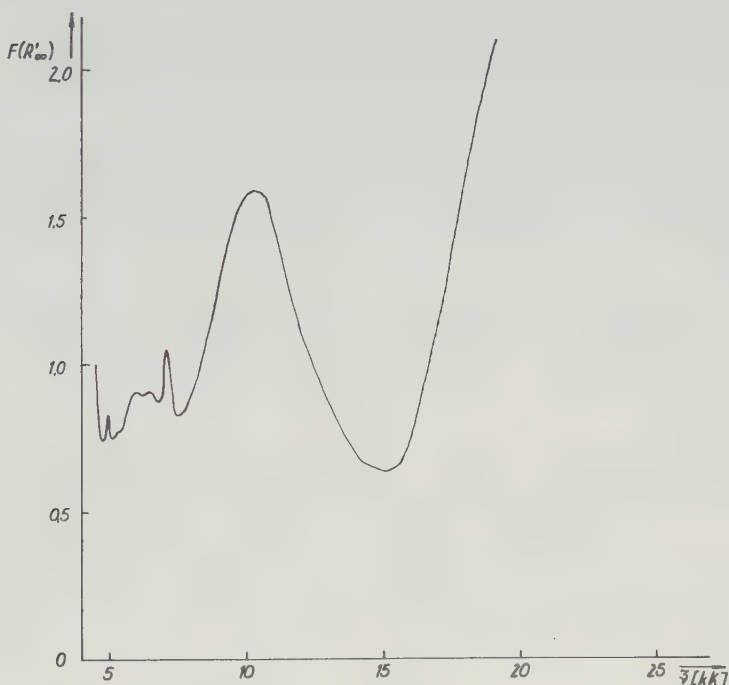


Abbildung 50: Reflexspektrum einer getrockneten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$   
 Dotierung (0,89% Fe, Silicagelvorbehandlung:  
 $T_{200}$ )

Daß die Aufspaltung der Bande bei Dotierungen aus THF auf die Komplexbildung des Lösungsmittels mit  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  zurückzuführen ist, wird durch die Dotierung mit  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$  (aus Pentan) bestätigt: das Reflexspektrum dieser Verbindung (Abbildung 50) weist ebenfalls zwei Banden (6,2 kK, 10,4 kK) auf.

Ein über die Reflexspektren hinausgehender Unterschied in den Eigenschaften der Dotierungen aus unterschiedlichen Lösungsmitteln kann jedoch nicht festgestellt werden. An der Luft reagieren alle  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierungen zu braunen oxidierten Produkten.

Auch bei der thermischen Aktivierung in Argon ist im Verhalten und in den Eigenschaften der Verbindungen keine Abhängigkeit vom Dotierungslösungsmittel feststellbar, auf gleichvorbehandelten Silicagelen entstehen jeweils die gleichen Produkte.

Die thermische Vorbehandlung des Trägers führt - wie schon bei den  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen - zu unterschiedlichen Verbindungen.

Auf  $T_{200}$  und  $T_{400}$  Silicagelen entstehen in den Aktivierungsstufen 200/Ar/1 und 400/Ar/1 hellgrüne, homogene Verbindungen, deren Reflexspektren identisch mit denen der einbeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen sind. Auch die Reaktionen mit Liganden sind mit denen der einbeinigen Oberflächenverbindung vergleichbar, so daß diese Struktur auch für diese Spezies vorliegt.



Ein Beispiel für ein Reflexspektrum dieser Verbindung ist in Abbildung 51 zusammen mit dem Spektrum des entsprechenden CO-Komplexes gezeigt.

Die thermische Aktivierung bei 600/Ar/1 führt dagegen zu grauen Produkten. Die Reflexspektren dieser Verbindungen unterscheiden sich in der Bandenlage von denen der niedrigeren Aktivierungsstufen nicht. Bei der Untersuchung des CO-Komplexes wird jedoch deutlich, daß zu einem Teil die zweibeinige Eisenoberflächenverbindung entstanden sein muß. Eine Farbänderung nach hellblau ist zwar bei der CO-Adsorption

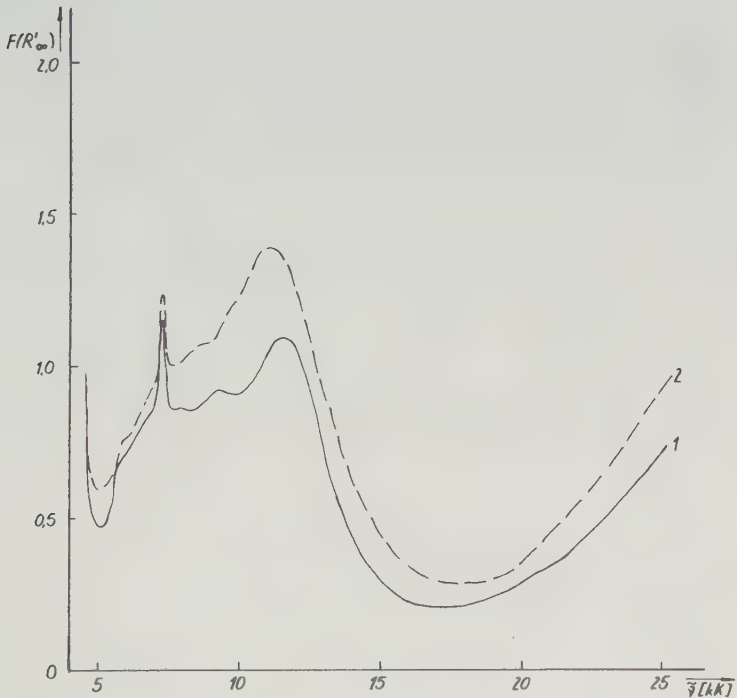


Abbildung 51: Reflexspektrum einer 400/Ar/1 aktivierten  $Fe(HMDS)_2$  Dotierung (1,38% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ )  
1: 400/Ar/1  
2: 1 + CO

nicht zu beobachten, aber im Reflexspektrum des Komplexes ist deutlich die für die zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung charakteristische Bande bei 14,4 kK als Schulter zu beobachten (Abbildung 52).

In der Aktivierungsstufe 800/Ar/1 entstehen schwarze Produkte, der bei 600/Ar/1 noch vorhandene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil ist verschwunden und gleichzeitig tritt metallisches Eisen (ESCA)

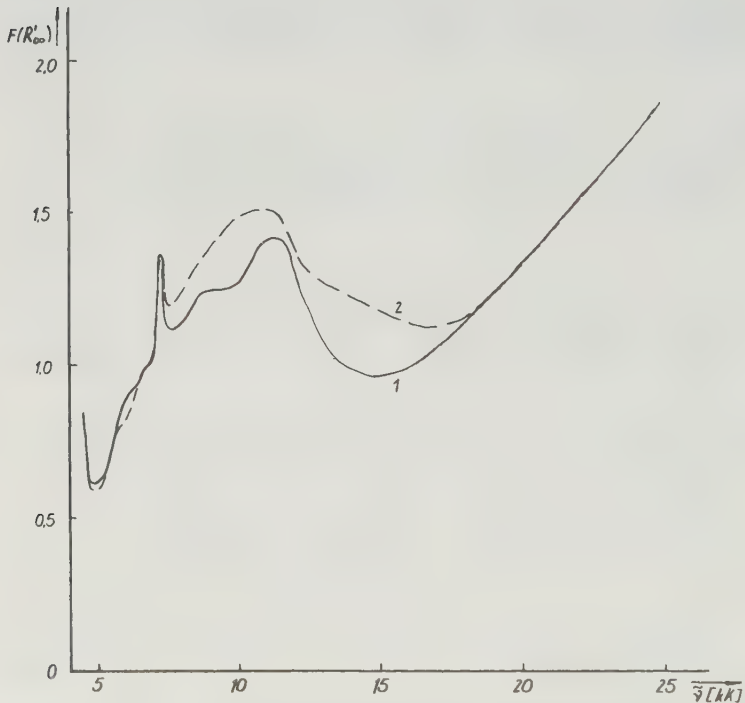


Abbildung 52: Reflexspektrum einer 600/Ar/1 aktivierten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierung (1,28 % Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ )  
1: 600/Ar/1  
2: + CO

auf, so daß die schwarze Farbe hierdurch verursacht wird.

Die thermische Aktivierung der Dotierungen auf  $T_{600}$  und  $T_{800}$  Silicagelen führt in der Aktivierungsstufe 200/Ar/1 noch zu hellgrünen bzw. olivgrünen Produkten, die nach ihren Reflexspektren und Reaktionen einbeinige Oberflächenverbindungen sind. In den weiteren Aktivierungsstufen entstehen dunkelbraune bis schwarze Substanzen. In der Aktivierungsstufe 400/Ar/1 wird auf beiden Silicagelen ein  $Fe^{2+}/N$ -Verhältnis von 1 : 1 gefunden, was auch auf das Vorliegen einer einbeinigen Oberflächenspezies schließen läßt. Auf  $T_{600}$  Silicagel bleibt der  $Fe^{II}$ -Anteil in den Aktivierungsstufen 600/Ar/1 und 800/Ar/1 unverändert, während der  $Fe^{III}$ -Anteil auf null zurückgeht, dieser Anteil offensichtlich wiederum zu  $Fe^{\circ}$  reduziert wird.

Auf  $T_{800}$  Silicagel dagegen wird in der Aktivierungsstufe 800/Ar/1 nahezu das gesamte Eisen zu  $Fe^{\circ}$  reduziert, eine Oberflächenverbindung (auch eine einbeinige) kann wie schon bei den Dotierungen mit  $Fe(HMDS)_3$  auf diesem Silicagel nicht stabilisiert werden.

Tabelle 31 faßt die Farben und Analysendaten für die  $Fe(HMDS)_2$ -Dotierungen zusammen.

#### 6.6.5.2 Variation der Eisenkonzentration

Die Eisenkonzentration (untersucht im Bereich 0,3 bis 1,4% Fe) hat keinen Einfluß auf die Bildung der Produkte. In allen Aktivierungsstufen entstehen die schon in 6.6.5.1 beschriebenen Verbindungen.

Tabelle 31: Aktivierungen von Fe(HMDS)<sub>2</sub> Dotierungen auf unterschiedlich vorbehandelten Silicagelen<sup>a)</sup>

| Silicagelvor-<br>behandlung | Aktivierung | Farbe       | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup>  | %N   | Fe <sup>2+</sup> :N |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------------|--------------------|------|---------------------|
| T <sub>200</sub>            | 200/Ar/1    | hellgrün    | 1,35              | 0,08               | 0,37 | 1,09                |
|                             | 400/Ar/1    | hellgrün    | 1,32              | 0,06               | 0,27 | 0,82                |
|                             | 600/Ar/1    | grau        | 1,18              | 0,10               | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz     | 1,40              | 0                  | -    | -                   |
| T <sub>400</sub>            | 200/Ar/1    | hellgrün    | 0,67              | 0,06               | -    | -                   |
|                             | 400/Ar/1    | hellgrün    | 0,67              | 0,02               | 0,21 | 1,25                |
|                             | 600/Ar/1    | grau        | 0,61              | 0,04               | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | dunkelbraun | 0,68              | 0,02               | -    | -                   |
| T <sub>600</sub>            | 200/Ar/1    | hellgrün    | 1,15              | 0,03               | -    | -                   |
|                             | 400/Ar/1    | dunkelbraun | 1,24              | 0,04               | 0,27 | 0,87                |
|                             | 600/Ar/1    | schwarz     | 1,26              | 0                  | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz     | 1,26              | 0                  | -    | -                   |
| T <sub>800</sub>            | 200/Ar/1    | olivgrün    | 0,42              | 0,02               | -    | -                   |
|                             | 400/Ar/1    | dunkelbraun | 0,45              | 0,02               | 0,12 | 1,06                |
|                             | 600/Ar/1    | schwarz     | 0,47              | 0,02               | -    | -                   |
|                             | 800/Ar/1    | schwarz     | 0,04              | 0,02 <sup>b)</sup> | -    | -                   |

a) alle Dotierungen aus THF

b) Gesamteisengehalt: 0,38%

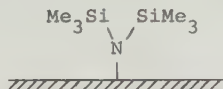
Erläuterung: s. Erläuterung zu Tabelle 26 (Kapitel 6.6.4.1)

### 6.6.5.3 Variation des Aktivierungsgases

Der Einfluß des Aktivierungsgases auf die Darstellung der Oberflächenverbindung wurde an zwei Silicagelen überprüft ( $T_{400}$  und  $T_{800}$  vorbehandelt).

Auf  $T_{400}$  Silicagel entstehen sowohl in Argon als auch in Kohlenmonoxid nach den Analysenwerten, den Reflexspektren und den Reaktionen die gleichen Oberflächenverbindungen. Die Reaktion des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  mit der Silicageloberfläche ist abgeschlossen, bevor es mit dem Kohlenmonoxid reagieren kann.

Auf dem (reaktionsträgeren)  $T_{800}$  Silicagel dagegen wird bei der Aktivierung in Kohlenmonoxid das gleiche Verhalten wie bei der entsprechenden  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung (s. Kapitel 6.6.4.3) beobachtet: in der Stufe 800/Ar/1 entsteht ein schwarzes Produkt, in dem aber kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Offensichtlich reagiert auch hier das  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  mit dem Kohlenmonoxid zu flüchtigen Eisencarbonylen. Die schwarze Farbe des Produkts muß auf Verkohlung der HMDS-Reste, z.B. aus



zurückgeführt werden.

### 6.6.5.4 Hydrolyse der $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ -Dotierung

Die Hydrolyse der  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ -Dotierung (Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ ) mit sauerstofffreiem Wasser sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $100^\circ\text{C}$  führt zu einem grünen Produkt, in dem nur noch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vorliegt. Demzufolge zeigt auch das Reflexspektrum dieser Verbindung (Abbildung 53) nur eine in den charge-transfer-Bereich ansteigende Bande mit einer breiten Schulter bei 16 kK. Durch eine Aktivierung 800/Ar/1 wird zwar das Eisen wiederum zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduziert, das Reflexspektrum der grauen, inhomogenen Verbindung zeigt aber nicht die für

Eisen-II-oberflächenverbindungen typische Struktur, sondern eine breite Bande bei 9 kK.

Die spontane Reaktion mit Sauerstoff zu dem dunkelgrünen Sauerstoffkomplex deutet jedoch darauf hin, daß wenigstens ein Teil des Eisens als zweibeinige Eisenoberflächenverbindung vorliegt, so daß es sich hierbei um eine Mischung aus

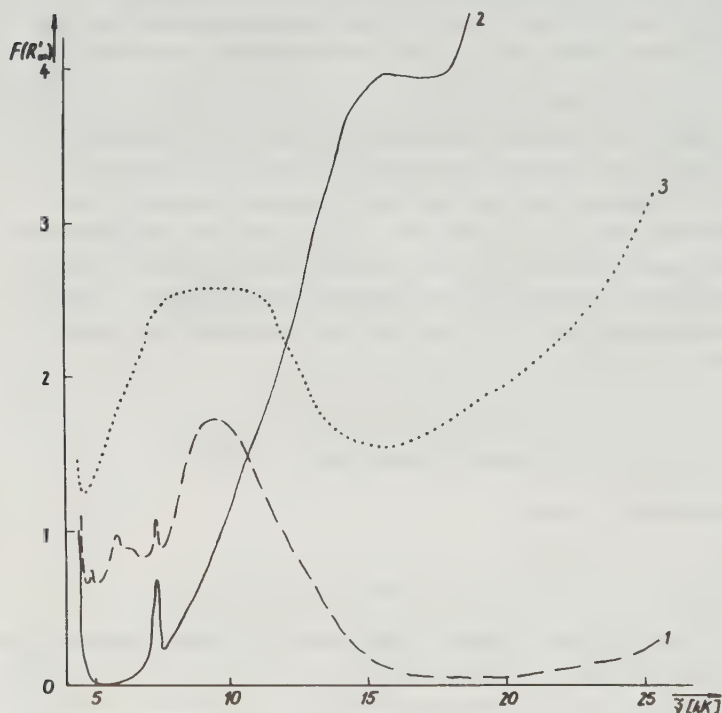


Abbildung 53: Hydrolyse und Aktivierung einer  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierung (1,2% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ )  
1:  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2/\text{SiO}_2$  getrocknet  
2: 1 hydrolysiert ( $100^\circ\text{C}$ ) und getrocknet  
3: 2 aktiviert 800/Ar/1

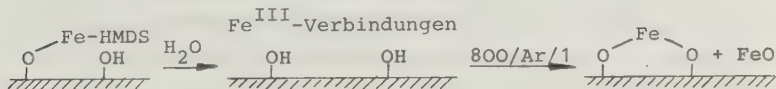
einer zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung und einer Eisen-II-dispersion (evtl. als FeO) handelt, die jedoch nicht gleichmäßig auf der Trägeroberfläche verteilt ist (Inhomogenität der Probe!).

Bei der Interpretation des Reaktionsweges zu diesem Produkt muß das unterschiedliche Verhalten der hydrolysierten Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierung berücksichtigt werden (s. Kapitel 6.6.4.4), bei der (in der Aktivierungsstufe 800/Ar/1) die zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung entsteht.

Entscheidend für den Reaktionsverlauf ist das vorliegende Ausgangsprodukt. Im Falle der Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierung liegt die Eisenverbindung physisorbiert auf der Trägeroberfläche vor (s. Kapitel 6.6.4.1), während die entsprechende Fe(HMDS)<sub>2</sub> Dotierung nach den ESCA-Ergebnissen (s. Kapitel 6.6.5.6) bereits bei der Dotierung eine einbeinige Eisenoberflächenverbindung ausgebildet hat (BE = 710,6 eV):



Bei der Hydrolyse dieses Produkts wird die Bindung zum Träger wieder gespalten, die dabei entstehenden Verbindungen sind jedoch instabil und werden (unter sauerstofffreien Bedingungen!) zu Fe<sup>III</sup> oxidiert. Die so entstandenen Spezies reagieren, aus Gründen, die eventuell in der Natur des Reaktionspartners des Fe<sup>II</sup> bei der Oxidation zu Fe<sup>III</sup> oder in der Bildung von größeren Verbänden auf der Oberfläche (Klumpung) liegen, nicht mehr einheitlich mit der Trägeroberfläche unter Ausbildung des oben beschriebenen Produkts:



#### 6.6.5.5 Reaktionen mit Liganden

Die Reaktion mit Kohlenmonoxid konnte naturgemäß nur mit den aktivierten Dotierungen verfolgt werden, die nicht schwarz sind (Reflexspektren). Sie entspricht in allen Fällen dem bereits in Kapitel 6.6.4.5 für die einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung beschriebenen Verlauf. Die in der Aktivierungsstufe 600/Ar/1 auf  $T_{200}$  und  $T_{400}$  Silicagelen auftretende Schulter bei 14,4 kK (s. Abbildung 52), die auf die zweibeinige Oberflächenverbindung hindeutet, entspricht nur einem geringen Anteil des gesamten vorliegenden Eisens, da auch dieser Komplex schon bei Raumtemperatur im Vakuum wieder völlig zerstört werden kann.

Mit Sauerstoff entstehen in der Aktivierungsstufe 200/Ar/1 braune, in den Aktivierungsstufen 400/Ar/1 und 600/Ar/1 dunkelgrüne Produkte. In den Reflexspektren dieser letzten beiden Verbindungen ist wieder die Bande des Sauerstoffkomplexes - wie in Kapitel 6.6.4.5, Abbildung 45 beschrieben - zu sehen. In der Aktivierungsstufe 200/Ar/1 fehlt diese Bande, der Sauerstoffkomplex wird - wahrscheinlich wegen der zumindest noch teilweisen koordinativen Sättigung durch Lösungsmittelreste und/oder Reaktionsprodukte aus der Oberflächenreaktion - gar nicht oder nicht in der gleichen Form wie in den anderen Aktivierungsstufen gebildet.

Eine Weiterreaktion der Sauerstoffkomplexe mit Kohlenmonoxid tritt, wie schon bei den einbeinigen Oberflächenverbindungen aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen, nicht auf.

#### 6.6.5.6 ESCA-Untersuchungen

Die ESCA-Untersuchungen von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ -Dotierungen wurden an Produkten auf  $T_{200}$  Silicagel durchgeführt. Die Daten sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Die BE-Werte der getrockneten Dotierung sowie der Produkte in den Aktivierungsstufen 400/Ar/1 und 600/Ar/1 (710,6 bis

710,8 eV) lassen nach den Ergebnissen bei den  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ -Dotierungen auf eine einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung schließen. In der Aktivierungsstufe 800/Ar/1 wird diese einbeinige Oberflächenverbindung wiederum zersetzt und es tritt  $\text{Fe}^0$  (BE = 706,7 eV) auf.

Der Wert in der Aktivierungsstufe 200/Ar/1 fällt aus diesem Schema heraus, da er einer zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung entspricht, auf die die übrigen Eigenschaften dieser Substanz jedoch nicht hinweisen: Reflexspektrum und Reaktionen mit Liganden entsprechen einer einbeinigen Oberflächenverbindung, das  $\text{Fe}^{2+}/\text{N}$ -Verhältnis beträgt 1 : 1,1 (s. Tabelle 31).

Völlig ausgeschlossen werden kann die Bildung einer zweibeinigen Oberflächenspezies - die in dieser Aktivierungsstufe nicht koordinativ ungesättigt sein muß - jedoch nicht. Allerdings müßte dann ein Mechanismus zu finden sein, der aus der zweibeinigen Spezies bei 400/Ar/1 wiederum eine einbeinige entstehen läßt. Da in diesem Temperaturbereich auch die silylierte Oberfläche (aus der Reaktion des freigesetzten  $\text{H}(\text{HMDS})$  mit  $\text{>Si-OH}$ ) wieder abgebaut wird (s. Kapitel 6.6.1), liegt es nahe anzunehmen, daß die Produkte aus dieser Reaktion die zweibeinige Oberflächenverbindung zerstören.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine zweibeinige Oberflächenverbindung aus einer  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung, Aktivierung 600/Ar/1, BE = 711,3 eV mit  $\text{H}(\text{HMDS})$  silyliert, getrocknet und dann für eine Stunde in Argon bei 400°C aktiviert. Der gemessene BE-Wert für dieses Produkt entspricht dem der  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierung bei 400/Ar/1, 710,8 eV. Die zweibeinige Oberflächenverbindung ist also zerstört worden. Das  $\text{Fe}^{2+}/\text{N}$ -Verhältnis von 1 : 1,1 muß dann darauf zurückgeführt werden, daß in der relativ niedrigen Aktivierungsstufe 200/Ar/1 noch eine größere Menge Ammoniak (aus der Reaktion des  $\text{H}(\text{HMDS})$  mit  $\text{Si-OH}$ ) am Träger physisorbiert bleibt.

Tabelle 32: Bindungsenergien (BE) und Analysendaten für Fe (HMDS)<sub>2</sub>-Dotierungen auf T<sub>200</sub> vorbehandeltem Silicagel

| Nr. | Aktivierung | %Fe <sup>2+</sup> | %Fe <sup>3+</sup> | BE[eV]       |
|-----|-------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 1   | getrocknet  | 1,30              | 0,06              | 710,6        |
| 2   | 200/Ar/1    | 1,35              | 0,08              | 711,4        |
| 3   | 400/Ar/1    | 1,32              | 0,06              | 710,8        |
| 4   | 600/Ar/1    | 1,18              | 0,10              | 710,7        |
| 5   | 800/Ar/1    | 1,40              | 0                 | 710,1; 706,7 |

Andererseits zeigt dieser Versuch auch, daß aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen nur aufgrund der relativen Reaktionsträgheit des  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  die koordinativ ungesättigte Eisen-II-oberflächenverbindung (bei 600/Ar/1) gebildet wird: würde sie schon bei tieferen Temperaturen entstehen, so würde sie durch die Reaktionsprodukte bei der Desilylierung der Oberfläche wieder zerstört werden.

Abschließend sei zu diesem Versuch eine Anmerkung gemacht: STRUTZ [68] hat bei ESCA-Untersuchungen reoxidierter  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Oberflächenverbindungen festgestellt, daß durch die Reoxidation eine BE-Verschiebung von  $\sim 0,5$  eV auftritt. Diese Ergebnisse sind zwar auf den oben beschriebenen Versuch nicht direkt übertragbar, weil hier kein Wechsel der Oxidationsstufe eingetreten ist und Probleme des  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Systems (Chromat-Dichromat-Strukturen) bei Eisen nicht auftreten, jedoch kann natürlich ein ähnlicher Effekt durch die zweimalige Aktivierung in Argon nicht ausgeschlossen werden. Eine genauere Untersuchung dieses Problems ist aus den schon mehrfach angeführten Gründen (s. Fußnote zu Kapitel 3.4) z. Zt. nicht möglich.

## 6.7. Dotierungen mit Eisenalkoxiden

### 6.7.1 Allgemeines

Auch Alkoxide sind potentiell in der Lage, durch die Reaktion mit den Silanolgruppen des Trägers Oberflächenverbindungen zu bilden:



Die Eignung von Eisenalkoxiden zur Darstellung von Oberflächenverbindungen wurde mit je einem Eisen-II und Eisen-III-alkoxid untersucht. Sowohl aus technischen Gründen (Löslichkeit) als auch zur Sicherstellung der Homogenität der Dotierungen wurden sterisch gehinderte Derivate ausgewählt. Da die M-OR Bindung protolytisch schwerer zu spalten ist als die M-NR<sub>2</sub> Bindung, wurde als Träger nur T<sub>200</sub> Silicagel - also mit einer relativ großen OH-Gruppen-Konzentration - eingesetzt. Die Dotierungen wurden analog den Silylamiddotierungen (s. Kapitel 6.6.3) durchgeführt.

### 6.7.2 Fe(O-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

Das in Pentan gelöste Alkoxid wird vom Silicagel innerhalb von 30 min adsorbiert. Die getrocknete Dotierung ist gelb und zeigt das gleiche Reflexspektrum wie die Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierungen. In Abbildung 54 sind die Reflexspektren der getrockneten Dotierung (RT/1,3·10<sup>-3</sup> mbar/2 h) und des reinen Alkoxids gegenübergestellt. Ein Trägereffekt ist - bis auf das Verschwinden des intensitätsschwachen, spinverbotenen d-d-Übergangs bei der Dotierung - nicht festzustellen.

Die Aktivierung führt in den Stufen 200/Ar/1 und 400/Ar/1 unter Reduktion zu Fe<sup>II</sup> zu braunen Produkten.

In der Aktivierungsstufe 600/Ar/1 (graubraun) entsteht ein ähnliches Produkt wie bei einer  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung (auf  $\text{T}_{200}$  vorbehandeltem Silicagel) in der Aktivierungsstufe 400/Ar/1.

Die Reflexspektren sind qualitativ gleich. Die CO-Adsorption wird zwar nicht durch einen Farbwechsel angezeigt, ist aber

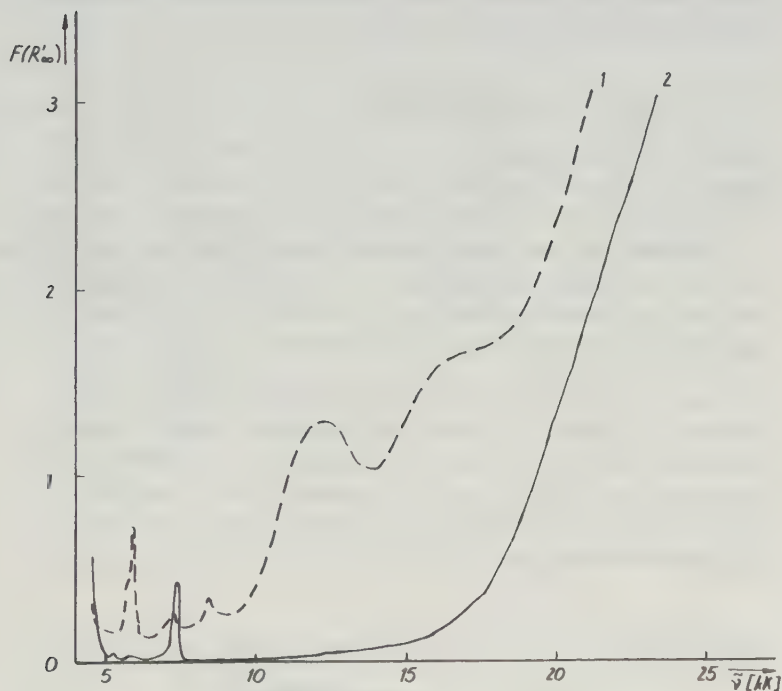
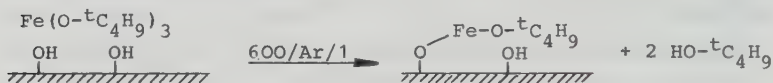


Abbildung 54: Reflexspektren von  $\text{Fe}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9)_3$  und der getrockneten Dotierung  $\text{Fe}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{SiO}_2$  (1,08% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $\text{T}_{200}$ )

1:  $\text{Fe}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9)_3$

2:  $\text{Fe}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{SiO}_2$  (RT/ $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2 h)

im Reflexspektrum deutlich zu verfolgen und reversibel bei Raumtemperatur. Zumindest teilweise entsteht also eine einbeinige Oberflächenverbindung:

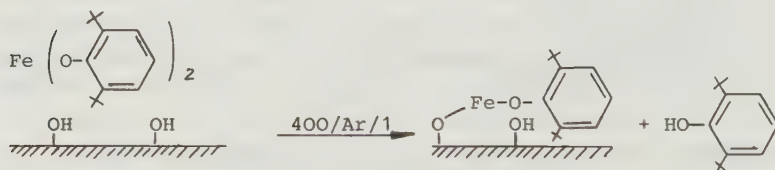


Eine weitere thermische Aktivierung 800/Ar/1 führt zu einem CO-inaktiven grauen Produkt, dessen Reflexspektrum eine breite Bande bei 10,6 kK zeigt, eine zweibeinige Eisenoberflächenverbindung entsteht somit nicht.

### 6.7.3 Fe(O-Di-t-butylphenyl)<sub>2</sub>

Auch bei der Dotierung mit dem Eisen-II-alkoxid wird die Lösung (in Benzol) innerhalb von 30 min. entfärbt. Das getrocknete Produkt ist gelb, sein Reflexspektrum (Abbildung 55, zusammen mit dem Spektrum des reinen Alkoxids) entspricht dem einer Fe(HMDS)<sub>2</sub> Dotierung mit einer breiten Bande bei 10,0 kK. Ein Trägereffekt ist bis auf die Änderung der Intensitäten auch hier nicht zu beobachten.

Die Aktivierung führt über ein graubraunes Produkt bei 200/Ar/1 zu einer hellgrauen Substanz bei 400/Ar/1, deren Reflexspektrum der entsprechend behandelten Fe(HMDS)<sub>2</sub> Dotierung entspricht. Die bei Raumtemperatur reversible CO-Adsorption deutet ebenfalls auf eine einbeinige Oberflächenverbindung hin:



Durch weitere Aktivierung bei 600/Ar/1 wird diese Oberflächenverbindung wieder zerstört. Diese Substanz ist braun und CO-inaktiv. Ihr Reflexspektrum zeigt keine für die Ober-

flächenverbindungen typische Struktur, sondern eine kontinuierlich in den charge-transfer-Bereich ansteigende Bande. Der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Anteil erhöht sich deutlich und macht fast die Hälfte des Gesamteisens aus. Die Stabilisierung der Oxida-

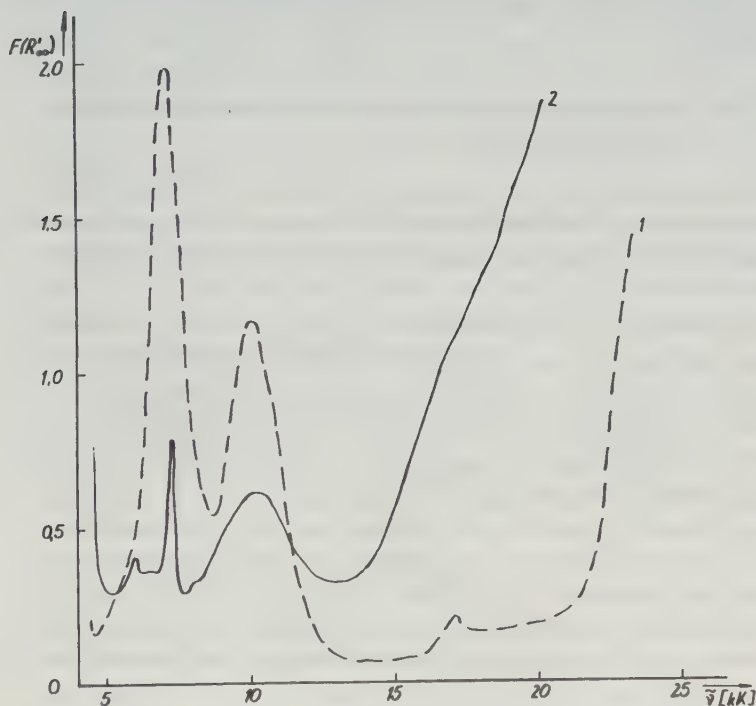


Abbildung 55: Reflexspektren von  $\text{Fe}(\text{O-Di-t-butylphenyl})_2$  und der getrockneten Dotierung  $\text{Fe}(\text{O-Di-t-butylphenyl})_2$  auf Silicagel (0,30% Fe, Silicagelvorbehandlung:  $T_{200}$ )

1:  $\text{Fe}(\text{O-Di-t-butylphenyl})_2$

2:  $\text{Fe}(\text{O-Di-t-butylphenyl})_2/\text{SiO}_2$  (RT/ $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2h)

tionsstufe II bei hohen Temperaturen ist offensichtlich von der Bindung zum Träger abhängig. Liegt diese Bindung nicht vor, handelt es sich somit um eine Oberflächendispersion, so ist möglicherweise die Oxidationsstufe III thermisch stabiler.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auch aus Eisen-II-alkoxiden keine zweibeinigen Oberflächenverbindungen entstehen.

#### 6.8 Eisen-II-oberflächenverbindungen aus metallorganischen Dotierungen

Die Bedingungen für die Darstellung von Eisen-II-oberflächenverbindungen aus metallorganischen Dotierungen können zusammengefaßt aus den Kapiteln 6.6 und 6.7 folgendermaßen beschrieben werden:

- aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen auf  $T_{200}$ ,  $T_{400}$  und  $T_{600}$  Silicagelen entsteht bei 600/Ar/1 eine zweibeinige Oberflächenverbindung ( $\text{BE} = 711,3 \text{ eV}$ ), bei 400/Ar/1 auf  $T_{200}$  vorbehandeltem Silicagel entsteht eine einbeinige Oberflächenverbindung ( $\text{BE} = 710,6 \text{ eV}$ ). Auf  $T_{800}$  Silicagel ist eine Oberflächenverbindungsbildung nicht möglich.
- aus  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  Dotierungen entsteht auf allen getesteten Silicagelen zumindest eine einbeinige Oberflächenverbindung. Es gibt Hinweise (ESCA) darauf, daß bei 200/Ar/1 eine (evtl. koordinativ gesättigte) zweibeinige Oberflächenverbindung, die bei der weiteren Aktivierung wieder zerstört wird, entsteht.
- aus Alkoxiddotierungen ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) entstehen nur einbeinige Oberflächenverbindungen.

## 7 Versuche mit Gasgemischen über $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$

### 7.1 Allgemeines

Die Verwendung von Eisen/Eisenverbindungen als technische Katalysatoren legt es nahe, die koordinativ ungesättigten Eisenoberflächenverbindungen auf ihre katalytische Aktivität zu prüfen. Neben den bereits in den Kapiteln 6.2.5 und 6.6.4.5 behandelten adsorptiven Eigenschaften und über die  $\text{CO}/\text{O}_2$ -Reaktion (s. Kapitel 6.2.5.12) hinausgehend wurden verschiedene Gasgemische zwischen Raumtemperatur und maximal  $1000^\circ\text{C}$  mit der zweibeinigen  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  Oberflächenverbindung getestet.

Wegen der in einem normalen Forschungslabor zur Verfügung stehenden beschränkten Möglichkeiten geben diese Versuche jedoch nur einen ersten Hinweis auf die katalytischen Eigenschaften, die vollständige Erfassung aller Reaktionsmöglichkeiten und Produkte war nicht möglich.

Die Reaktionen wurden drucklos mit jeweils ca. 30g Oberflächenverbindung (Eisengehalt: 1%) in einem Wirbelbettreaktor durchgeführt. Die eventuell entstandenen Produkte wurden in Wasser ausgewaschen oder bei  $-100^\circ\text{C}$  ausgefroren.

### 7.2 Stickstoff und Wasserstoff

Der Versuch zur Ammoniakdarstellung wurde mit Stickstoff/Wasserstoffgemischen im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 10 durchgeführt.

Im Temperaturbereich bis  $500^\circ\text{C}$  wird keine Reaktion festgestellt. Zwischen  $600$  und  $900^\circ\text{C}$  entsteht ein basisch reagierendes Gas (möglicherweise  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  etc.).

Die Oberflächenverbindung wird durch die Reaktion nicht verändert. Die Reflexspektren und das Adsorptionsverhalten unterscheiden sich nicht von der Ausgangsverbindung.

### 7.3 Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Bei diesem Versuch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen oder anderer FISCHER-TROPSCH-Produkte konnten mit Gasgemischen im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 2 : 1 bis 700°C keine Produkte nachgewiesen werden. Einen Hinweis auf eine eventuell trotzdem ablaufende Reaktion gibt die Temperatur im Innern des Katalysator, die ab 300°C Heiztemperatur um 150 bis 160°C höher ist. Ein zwischen 300 und 500°C Heiztemperatur auftretender geringer Niederschlag in der Kühlfalle konnte nach Erwärmung auf Raumtemperatur nicht mehr isoliert werden.

Die Oberflächenverbindung wird auch bei diesem Versuch nicht verändert.

### 7.4 Ethylen und Sauerstoff

Der Versuch zur Ethylenoxidation oder -epoxidation wurde mit Argon als Trägergas durchgeführt. Hinzugemischt wurde Ethylen und Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1.

Schon bei Raumtemperatur setzt eine Reaktion ein, die zur Abscheidung einer Flüssigkeit führt. Ab 100°C Heiztemperatur bis zum Versuchsende bei 400°C entsteht zusätzlich eine weiße Substanz, die jedoch unter den Versuchsbedingungen nicht isoliert werden konnte. Die Flüssigkeit wurde als Wasser identifiziert, so daß vermutlich das Ethylen weitgehend zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt wurde.

Die Eisenoberflächenverbindung wird bei der Reaktion fast vollständig oxidiert und ist dann orangebraun. Durch eine Aktivierung 600/CO/1 kann die Ausgangsverbindung wiederhergestellt werden, nicht jedoch durch Aktivierung in Argon.

## 7.5 Stickstoff und Sauerstoff

Die direkte Oxidation von Stickstoff mit Sauerstoff wurde mit einem Gasgemisch im Verhältnis 1 : 1 zwischen 200 und 1000°C getestet. Im gesamten Temperaturbereich konnten keine Produkte (Stickoxide, Nitrite, Nitrate) nachgewiesen werden. Der Katalysator ist nach dem Versuch rot. Das Reflexspektrum (Abbildung 56) zeigt eine Bande bei 11,7 kK, die auf einen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anteil hinweist.

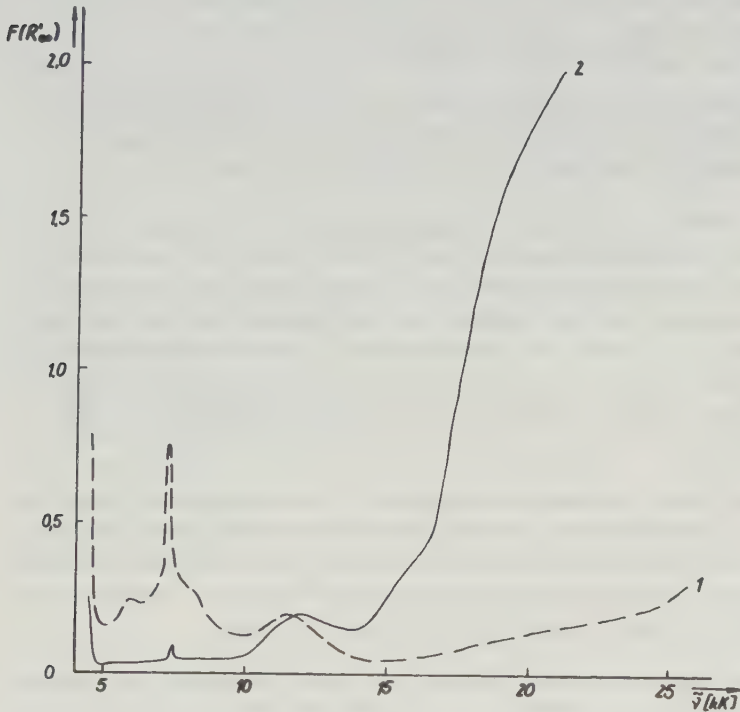


Abbildung 56: Reflexspektrum der Eisenoberflächenverbindung nach dem Versuch zur Stickstoffoxidation  
1: vor der Reaktion (1,0% Fe)  
2: nach der Reaktion

Dieses Eisen liegt jedoch nicht als normale Eisen-II-oberflächenverbindung vor, sondern als reaktionsträge Spezies, deren analytische Erfassung eine mehrtägige Hydrolyse in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  erfordert: Bei sofortiger Titration werden nur 3% des eingesetzten Eisens gefunden, während eine Bestimmung nach siebentägiger Hydrolyse 70% der Gesamteisenmenge als  $\text{Fe}^{2+}$  erfaßt. Es muß die Bildung eines Eisennitrids  $\text{Fe}_x\text{N}_y$  angenommen werden, da Eisenoxide mit der angewandten Analyse-methode ohne weiteres bestimmt werden können.

#### 7.6      Ammoniak und Sauerstoff

Die Ammoniakoxidation zu NO - ein technologisch und wirtschaftlich wichtiger Prozeß - wurde mit verschiedenen Mischungsverhältnissen bis zu 700°C getestet.

Ab 200°C Heiztemperatur verfärbt sich der Katalysator von grün (Sauerstoffkomplex) nach braun, ab 300°C setzt eine Reaktion ein, die zur Wasserbildung führt. Bei einer Heiztemperatur von 500°C glüht der Katalysator auf und gleichzeitig entstehen braune Gase, die in Wasser ausgewaschen und dann als Nitrit und Nitrat identifiziert werden können. Überschüssiger Ammoniak kann nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Glühen des Katalysators und die Produktion der nitrosen Gase kann durch Variation des Ammoniak/Sauerstoff-Verhältnisses beeinflußt werden. Mit reinem Ammoniak hört das Glühen auf und die Gasentwicklung nimmt stark zu, Ammoniak wird offensichtlich in die Elemente zersetzt.

Das Glühen des Katalysators nimmt mit steigendem Sauerstoffanteil zu. Die Temperatur im Innern des Katalysators liegt um 70 bis 100°C über der Heiztemperatur.

Bis 600°C Heiztemperatur ändert sich die Reaktion nicht. Bei 700°C entstehen keine braunen Gase mehr, obwohl der Katalysator weiterhin glüht. Eine weitere Reaktion beginnt offen-

sichtlich, die aber so heftig verläuft, daß der Versuch bei dieser Temperatur wegen einsetzender Explosionen im Reaktor abgebrochen werden mußte. Die Produktion der nitrosen Gase (einschließlich des Glühens des Katalysators) ist im entsprechenden Temperaturbereich (400-600°C) auch beim Abkühlen und Wiederaufheizen reproduzierbar.

Der Katalysator hat nach der Reaktion eine rotbraune Farbe, das Eisen liegt nahezu ausschließlich in der Oxidationsstufe III vor. Die Ausgangsverbindung wird (nach den Analysenwerten für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) durch Regeneration in Kohlenmonoxid bei 600°C wieder hergestellt, allerdings ist dieses Produkt so stark inhomogen, daß kein auswertbares Reflexspektrum aufgenommen werden kann. Mit Sauerstoff reagiert dieser (regenerierte) Katalysator wieder zu einer grünen Verbindung.

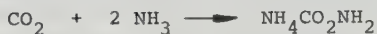
#### 7.7 Ammoniak und Kohlenmonoxid

Die Reaktion von Ammoniak mit Kohlenmonoxid wurde bis zu einer Heiztemperatur von 700°C mit einem Mischungsverhältnis Ammoniak/Kohlenmonoxid 2 : 1 getestet.

Ab 600°C Heiztemperatur entsteht ein weißer Feststoff, der in einer Vorlage aufgefangen werden kann. Die Reaktion hält auch bei 700°C Heiztemperatur an, der Katalysator verfärbt sich aber von grau über braun nach schwarz. Die Temperatur im Innern des Katalysators liegt während der Reaktion um 80-100°C über der Heiztemperatur. Die Reaktion hält beim Abkühlen bis zu einer Katalysatortemperatur von 560°C an.

Der weiße Feststoff ist bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen instabil. Er verfärbt sich dunkel und zersetzt sich innerhalb weniger Tage vollständig. Eine Elementaranalyse zur Aufklärung der Zusammensetzung war nicht möglich, da keine konstante Einwaage erhalten werden konnte.

Die Verfärbung des Katalysators nach schwarz gibt einen Hinweis auf die eventuell ablaufende Reaktion: das Kohlenmonoxid disproportioniert in Kohlendioxid und Kohlenstoff und das entstandene Kohlendioxid reagiert mit dem Ammoniak nach einer bekannten Reaktion zu Ammoniumcarbaminat:



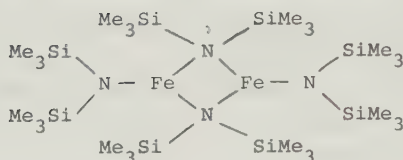
## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten über koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen auf Silicagel wurde das Eisensystem untersucht. Neben der Darstellung und Charakterisierung der eigentlichen Oberflächenverbindungen erforderte der Forschungsansatz die Synthese neuer metallorganischer Eisenverbindungen (Eisensilylamide und Eisenalkoxide).

Im Folgenden sind die Einzelergebnisse zusammengestellt.

### 8.1 Eisensilylamide

- Das bereits seit langem gesuchte Eisen-II-hexamethyldisilazan,  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2^{\text{a)}}$ , ein grüner, kristalliner Feststoff, wurde erstmalig und in analytisch reiner Form dargestellt. Ein optimiertes Herstellungsverfahren für größere Mengen (100-200 g) ist entwickelt worden. Darüberhinaus wurden die neuen Komplexe  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{L}_x$  ( $\text{L} = \text{THF}, \text{Py}, \text{t-BuCN}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) hergestellt. Es liegen Hinweise dafür vor, daß Eisen in  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  die Koordinationszahl 3 bevorzugt und dimer vorliegt.



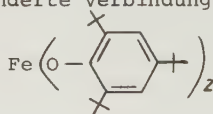

---

a)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  ist die abkürzende Schreibweise für  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

- Eine neue Darstellungsmethode für Eisen-III-hexamethyl-disilazan,  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ <sup>a)</sup>, durch die Disproportionierung von  $\text{FeCl}_2$  in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wurde gefunden, die es ermöglicht, die Verbindung erstmals in großen Mengen (100-200 g) in sehr reinem Zustand herzustellen. Überraschenderweise reagiert  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  mit gewöhnlichen Liganden ( $\text{O}_2$ , THF, t-BuCN, Py,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)_3$ ) unter normalen Bedingungen nicht, aber eine clathratähnliche Verbindung " $\text{Fe}(\text{HMDS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ " wurde in reinem Zustand erhalten.

## 8.2 Eisenalkoxide

- Durch Alkohololyse/Silanolyse der entsprechenden Silylamide unter streng sauerstofffreien Bedingungen konnten 22 Alkoxide des Systems  $\text{Fe}(\text{OR})_2$  zum größten Teil erstmalig und 15 Alkoxide des Systems  $\text{Fe}(\text{OR})_3$ , die entweder bisher unbekannt waren oder deren Eigenschaften in der Literatur z.T. falsch beschrieben sind, dargestellt werden. Die Reste R wurden systematisch variiert und reichen von geradkettigen über verzweigte bis zu sterisch sehr stark gehinderten Strukturen.
- Durch die Interpretation der d-d-Spektren der systematisch variierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Alkoxide konnte ein Strukturvorschlag mit einer tetragonal gestreckten Struktur abgeleitet werden, wobei die Verzerrung der regulären oktaedrischen Struktur von den sterischen Anforderungen der Reste R abhängig ist.
- Die makroskopischen Eigenschaften (Löslichkeit) zeigen, daß der polymere Charakter der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Alkoxide mit zunehmender sterischen Hinderung der Reste R abnimmt. So ist z.B. die stark sterisch gehinderte Verbindung



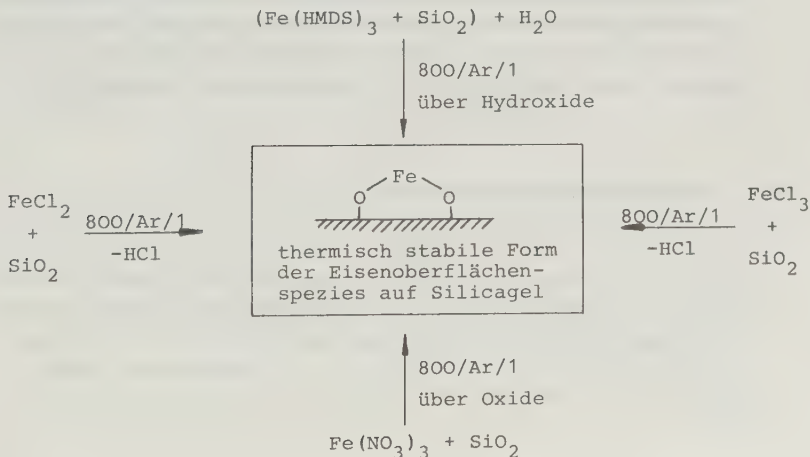
a)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  ist die abkürzende Schreibweise für  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ .

vermutlich monomer oder nur geringfügig assoziiert und in organischen Lösungsmitteln vollkommen löslich.

### 8.3 Oberflächenverbindungen

#### 8.3.1 anorganisches System

- Aus Dotierungen mit Eisen-II- und Eisen-III-chloriden entstehen durch einstündige thermische Aktivierung bei 800°C in inerten ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) oder inerten und reduzierenden ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) Gasen ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ; Wirbelbettverfahren) zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindungen auf Silicagel. Die Qualität der Verbindungen (Oxidationszahl, Homogenität) hängt entscheidend von den Dotierungsbedingungen ab: überraschenderweise entstehen nur unter weitgehendem oder völligem Sauerstoffausschluß in allen Phasen des Dotierungsvorgangs bezüglich  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und der Homogenität optimierte Eisen-II-Oberflächenverbindungen. Gleiche Oberflächenstrukturen entstehen auch aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  Dotierungen und in Wasser sauerstofffrei hydrolysierten  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierungen, für die jedoch ein anderer Reaktionsmechanismus postuliert wird, wie in dem vereinfachten Diagramm dargestellt ist:



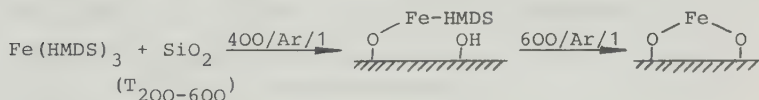
- Die Bildung der zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung aus  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen verläuft (in inerter Atmosphäre bei höheren Temperaturen) unter Reduktion zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , das sich somit als die thermisch stabile Form des Eisens auf der Silicageloberfläche erweist.
- Bei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen (die als Oberflächendispergierungen vorliegen) unter Argon wird durch Lichteinwirkung bei Raumtemperatur das Eisen zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduziert. Aus diesen Substanzen sind zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindungen darstellbar, die aber von schlechterer Qualität (Homogenität) sind.
- Inerte (Argon, Stickstoff) und reduzierende (Wasserstoff, Kohlenmonoxid) Aktivierungsgase wirken sich bei  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Dotierungen nur auf die Qualität des Produkts aus, sie ist in Argon am besten. Bei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Dotierungen in inerter Atmosphäre entstehen vergleichbare, in reduzierender Atmosphäre dagegen Produkte, die einen Teil des Eisens als  $\text{Fe}^{\circ}$  enthalten.
- Die Eisengrenzkonzentration für die Darstellung homogener Produkte beträgt 1,5%. Die optimale Eisenkonzentration liegt um 1%.
- Eine dreibeinige Eisenoberflächenverbindung konnte unter verschiedenen Bedingungen nicht dargestellt werden. Entsprechende Vorschläge und Spekulationen, die in der Literatur erschienen sind [138], müssen als unzutreffend angesehen werden.

### 8.3.2 metallorganisches System

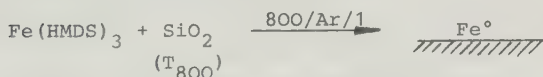
Die Bildung der Oberflächenspezies im metallorganischen System wird von der thermischen Vorbehandlung des Silicagels (Silanolgruppenkonzentration) beeinflusst. Vier thermisch unterschiedlich vorbehandelte Silicagele (bei 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, im folgenden als  $T_{200}$ ,  $T_{400}$ ,  $T_{600}$ ,  $T_{800}$  bezeichnet) wurden getestet.

### 8.3.2.1 Fe(HMDS)<sub>3</sub>

- Fe(HMDS)<sub>3</sub> reagiert bei der Dotierung nicht mit der Trägeroberfläche, die Verbindung liegt physisorbiert vor.
- Durch einstündige thermische Aktivierung bei 400°C in Argon entsteht auf den Silicagelen T<sub>200</sub>, T<sub>400</sub> und T<sub>600</sub> unter Reduktion eine einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung.
- Durch weitere einstündige thermische Aktivierung bei 600°C in Argon entsteht auf T<sub>200</sub>, T<sub>400</sub> und T<sub>600</sub> Silicagelen eine zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung, deren Eigenschaften mit der aus dem anorganischen System (Dotierung mit FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, einstündige thermische Aktivierung bei 800°C in Argon) dargestellten zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung identisch ist.



- Auf T<sub>800</sub> Silicagel entsteht aus Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierungen keine vergleichbare Oberflächenverbindung. Durch einstündige thermische Aktivierung bei 800°C in Argon entsteht weitgehend eine Fe<sup>0</sup> Dispersion auf der Trägeroberfläche.



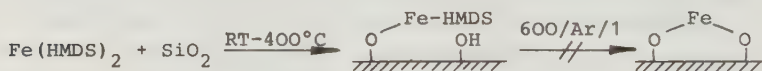
Damit wurde ein neues Verfahren zur Darstellung feinverteilten Eisens auf der Silicageloberfläche bei hohen Temperaturen gefunden.

- Durch einstündige thermische Aktivierung bei 600°C in Kohlenmonoxid entsteht auf T<sub>400</sub> Silicagel aus Fe(HMDS)<sub>3</sub> Dotierungen die zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung während auf T<sub>800</sub> Silicagel - auf dem keine Oberflächenverbindung gebildet wird - Fe(HMDS)<sub>3</sub> zu flüchtigen Eisencarbonylen reagiert.

- Durch sauerstofffreie Hydrolyse der  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung und anschließender Aktivierung (800/Ar/1) wird ebenfalls die zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung erhalten. Hierfür wird ein Reaktionsmechanismus über feinverteilte Hydroxide oder Oxide vorgeschlagen. Durch Klumpung der Hydroxide oder Oxide ( $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  Dotierung der Luft ausgesetzt) wird die Reaktivität so stark herabgesetzt, daß keine vergleichbare Eisen-II-oberflächenverbindung gebildet wird.
- Eine dreibeinige Eisenoberflächenverbindung, für deren Darstellung das planare und monomere  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  die besten theoretischen Voraussetzungen aufweist, konnte auch in diesem System nicht hergestellt werden.

#### 8.3.2.2 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$

- $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  reagiert bereits bei der Dotierung zu einer einbeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung.
- Durch einstündige thermische Aktivierung bei 600°C in Argon (auf Silicagelen  $T_{200}$  und  $T_{400}$ ) wird nur in geringem Ausmaß eine zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung gebildet. Optimierte Produkte sind nicht zu erhalten.

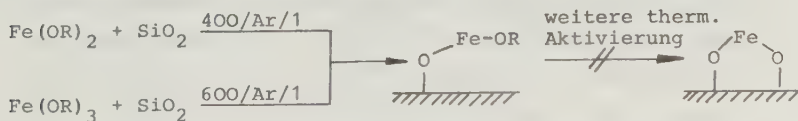


- Es existieren Hinweise (ESCA) auf eine koordinativ gesättigte zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung, die durch einstündige thermische Aktivierung bei 200°C in Argon gebildet, durch eine weitere einstündige thermische Aktivierung bei 400°C in Argon aber von den Desilylierungsprodukten der Silicageloberfläche wieder zu einer einbeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung abgebaut wird.

- Auf allen Silicagelen tritt durch einstündige thermische Aktivierung bei 800°C in Argon in unterschiedlichen Mengen metallisches Eisen auf, das auf T<sub>800</sub> Silicagel wiederum fast die gesamte vorhandene Eisenmenge umfaßt (Fe<sup>0</sup>-Dispersion auf der Oberfläche).
- Bei der thermischen Aktivierung in Kohlenmonoxid bleibt auf T<sub>400</sub> Silicagel die einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung erhalten, während auf dem reaktionsträgeren T<sub>800</sub> Silicagel wieder eine Reaktion zu flüchtigen Eisencarbonylen eintritt.
- Die sauerstofffreie Hydrolyse der Fe(HMDS)<sub>2</sub>-Dotierung verläuft unter Oxidation zu Fe<sup>III</sup>. Eine anschließende thermische Aktivierung bei 800°C in Argon führt jedoch nicht zu einer einheitlichen Eisen-II-Oberflächenverbindung. Dafür wird eine Klumpung der Hydrolyseprodukte mit der dadurch verursachten Abnahme der Reaktivität verantwortlich gemacht.

### 8.3.2.3 Alkoxide

- Die Adsorption der Eisen-II- und Eisen-III-alkoxide durch das Silicagel (T<sub>200</sub> vorbehandelt) verläuft deutlich langsamer als bei den entsprechenden Silylamiden (geringere Reaktivität).
- Durch thermische Aktivierung entstehen einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindungen  
(Fe<sup>II</sup>: eine Stunde bei 400°C in Argon,  
Fe<sup>III</sup>: eine Stunde bei 600°C in Argon)
- Zweibeinige Oberflächenverbindungen können aus Eisenalkoxiden nicht dargestellt werden



### 8.3.3 Reflexspektren

- Die Reflexspektren der zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung zeigen eine typische Bandenstruktur mit Maxima bei 5,9 kK, 7,4 kK und 11,4 kK.

### 8.3.4 ESCA-Untersuchungen

- ESCA-Messungen an Eisenoberflächenverbindungen haben den an anderen Übergangsmetall/Silicagelsystemen festgestellten elektronenziehenden Effekt des Trägers bestätigt. Als Bindungsenergie (BE) der zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung wird  $BE = 711,3 \text{ eV}$  gemessen.
- Als Differenz zwischen ausgewählten Modellverbindungen und der zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung wird  $\Delta BE = 1,8 \text{ eV}$  gefunden und damit der Oberflächenverbindungsbildung bestätigt.
- Die Untersuchung einbeiniger Eisen-II-oberflächenverbindungen (aus metallorganischen Dotierungen,  $Be = 710,6 \text{ eV}$ ) zeigt, daß die Zunahme des BE-Wertes sukzessive verläuft und für eine  $\geq \text{Si-O-Fe}$  Einheit  $0,9 \text{ eV}$  beträgt. Der Einfluß des HMDS-Liganden auf die Bindungsenergie beträgt  $+0,1 - 0,2 \text{ eV}$ .

### 8.3.5 Reaktionen mit Liganden

Die optimierte zweibeinige Eisen-II-oberflächenverbindung ( $\sim 1,0\% \text{ Fe}$ ) ist koordinativ ungesättigt, d.h. sie ist in der Lage, mit geeigneten Liganden Komplexe zu bilden.

- Kohlenmonoxid, reversibel bei  $50^\circ\text{C}/\text{Vacuum}$ .
- Sauerstoff, weitgehend reversibel bei  $300^\circ\text{C}/\text{Vakuum}$ . Es wird eine Stöchiometrie  $\text{Fe} : \text{O} = 2 : 1$  festgestellt (es reagiert nicht das gesamte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ).
- Wasser, nicht reversibel bis  $300^\circ\text{C}$ .
- Luft, Aufeinanderfolge des Sauerstoff- und Wasserkomplexes (Luftfeuchtigkeit).

- Ammoniak, reversibel bei 300°C/Vakuum, Stöchiometrie  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{NH}_3 = 1 : 1$
- Stickstoffmonoxid, nicht reversibel bis 300°C.
- Stickstoffdioxid, nicht reversibel bis 300°C.
- Ethylen, reversibel bei 300°C/Vakuum.
- Pyridin, reversibel bei 600°C/Argon.
- Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid bilden bei Raumtemperatur keine Komplexe.

Überraschenderweise reagiert maximal ein Ligand pro Eisenatom. Eine vierfache Koordination für Eisen als  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  konnte nicht festgestellt werden. Damit ergibt sich eine Analogie zum  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  System, in dem Eisen ebenfalls die Koordinationszahl 3 bevorzugt.

Die einbeinige Eisen-II-oberflächenverbindung reagiert ebenfalls mit Liganden:

- Kohlenmonoxid, reversibel bei Raumtemperatur
- Sauerstoff, nur teilweise reversibel bei 300°C.

Im Gegensatz zur zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung reagiert der Sauerstoffkomplex der einbeinigen Oberflächenverbindung nicht mit Kohlenmonoxid.

#### 8.3.6 Versuche mit Gasgemischen, katalytische Hinweise

Erste Anhaltspunkte für eine eventuelle katalytische Aktivität der zweibeinigen Eisen-II-oberflächenverbindung wurden mit durchströmenden Gasgemischen gewonnen. Die Versuche wurden drucklos mit einem 1% Eisen enthaltenden Produkt durchgeführt.

- Kohlenmonoxid und Sauerstoff reagieren bei Raumtemperatur zu Kohlendioxid.
- Stickstoff und Wasserstoff reagieren zwischen 600 und 900°C zu einem basisch reagierenden Gas.

- Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagieren zwischen 300 und 500°C zu einer nicht isolierten weißen Verbindung.
- Ethylen und Sauerstoff reagieren zu Wasser und vermutlich  $\text{CO}_2$ .
- Stickstoff und Sauerstoff ergeben keine Reaktionsprodukte, evtl. bildet sich auf der Silicageloberfläche ein Eisen-nitrid.
- Ammoniak und Sauerstoff reagieren oberhalb 500°C unter einem Aufleuchten des Katalysators zu Stickstoffoxiden, die in wässriger Lösung als Nitrit und Nitrat identifiziert werden konnten.
- Ammoniak und Kohlenmonoxid reagieren (vermutlich unter Disproportionierung des Kohlenmonoxids) oberhalb 600°C zu einer weißen, sich innerhalb weniger Tage zersetzenden Verbindung.
- Es wurde keine Polymerisation von Ethylen beobachtet, so daß sich die Eisen-II-oberflächenverbindung theoretisch für die Entfernung von Sauerstoffspuren aus polymerisierbaren Gasen und Flüssigkeiten eignet, im Gegensatz zu den Systemen  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  und  $\text{V}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$ .

- 9 Experimenteller Teil
- 9.1 Reinigungsoperationen
- 9.1.1 Reinigung der Gase

Wasserspuren in den verwendeten Gasen wurden mit Phosphorpentoxid auf Glaswolle (Argon), Magnesiumperchlorat (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Ethylen) oder aktiviertem Molekularsieb 4 Å (Ammoniak, Stickstoffoxide) gebunden.

Zur Entfernung des Restsauerstoffs wurden die nichtpolymerisierbaren Gase über einen  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  ("Oxisorb") [88] oder  $\text{V}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$  [143] Katalysator geleitet. Zur Nachreinigung der Gase für besonders empfindliche Substanzen (z.B. Trocknung des geschmolzenen  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  bei 100°C im Argonstrom) bzw. bei thermischen Aktivierungen wurde das Gas unmittelbar vor dem Reaktionsgefäß über einen weiteren, bei 800°C aktivierten und bei 300°C reduzierten  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  Katalysator geleitet, der noch sauerstoffempfindlicher als der standardmäßig verwendete ("Oxisorb") ist [90].

Ethylen wurde durch Überleiten über einen  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  Katalysator [162] von Sauerstoff befreit.

#### 9.1.2 Reinigung der Lösungsmittel und Reagenzien

Die Lösungsmittel wurden zur Entfernung von Wasserspuren mit aktiviertem Molekularsieb 4 Å behandelt und in Vorratsgefäßen (s. Abbildung 57) mit  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  ("Oxisorb") unter Argon aufbewahrt. Bei der Entnahme des Lösungsmittels wird gelöster Sauerstoff durch den Katalysator entfernt.

Tetrahydrofuran und Methanol konnten nicht in diesen Gefäßen aufbewahrt werden, da bei langen Kontaktzeiten mit  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  teilweise Polymerisation eintritt. Nach Entfernung des Sauerstoffs wurden diese Lösungsmittel ohne Katalysator unter Argon in Schlenkgefäßen gelagert.

Reagenzien wurden in bester verfügbarer Qualität verwendet. Die Reinigung erfolgte bei Flüssigkeiten wiederum mit aktiviertem Molekularsieb 4 Å und  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  ("Oxisorb"). 2-Chlor-ethanol darf wegen einer nach einigen Tagen einsetzenden Reaktionen mit  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$  nicht über diesem Katalysator aufbewahrt werden.

Feste Reagenzien wurden im Vakuum für 0,5 bis 1 h geschmolzen und dann wie die Flüssigkeiten unter Argon aufbewahrt.

Sauerstofffreies Wasser wurde mit dreistündigem Kochen bei gleichzeitigem Durchleiten von Argon hergestellt (Abkühlung und Lagerung ebenfalls unter Argon).

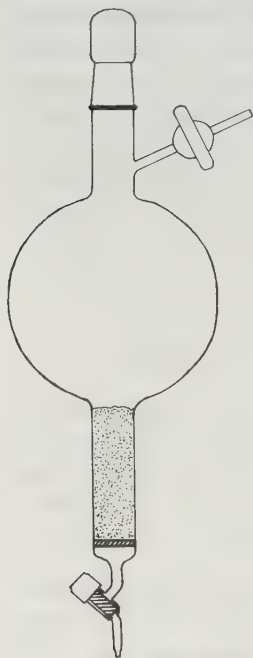


Abbildung 57: Vorrats-  
gefäß für Lösungsmittel

### 9.1.3 Reinigung des Silicagels

Es wurde das Silicagel "Merck 7733" verwendet. Um ein einheitliches Ausgangsmaterial zu erhalten, wurde das Silicagel gereinigt:

500 g Silicagel werden mit 2 l 10%-iger HCl p.a. für 1 h in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abdekantieren der Salzsäure wird zweimal mit je 1 l Wasser für 30 min. in der Siedehitze gerührt. Das Silicagel wird über eine Glasfritte abfiltriert und mit Wasser neutral und chloridfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Wasserstrahlpumpenvakuum für 16 h bei 120°C.

Zur Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs (und Wassers) bzw. zur Kontrolle der Oberflächenhydroxylgruppen wurde gereinigtes Silicagel thermisch behandelt. Dazu wird der

Träger in einem Quarzwirbelbettreaktor für 1 h auf 200, 400, 600 oder 800°C erhitzt. Die Aufbewahrung erfolgt in Schlenkgefäßen unter Argon.

## 9.2 Ausgangsverbindungen

### 9.2.1 Wässrige Eisenverbindungen

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  wurden in der Qualität " zur Analyse" (Merck) ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

### 9.2.2 Nichtwässrige Eisenchloride

#### 9.2.2.1 $\text{FeCl}_2$

41,8 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden für 5 h im Vakuum ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar) auf 160°C erhitzt. Die Substanz wird auf eine Schlenkfritte (Abbildung 58) überführt und mit sauerstofffreiem Ether so lange gewaschen, bis keine gelbgefärbte Lösung mehr entsteht. Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Vakuum ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar).

Analyse: gef. 44,1%  $\text{Fe}^{2+}$   
ber. 44,1%  $\text{Fe}^{2+}$

#### 9.2.2.2 $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$

4,3 g (0,034 mol)  $\text{FeCl}_2$  werden mit THF in einem Soxhletextraktor extrahiert. Nach 8 h ist die Extraktion beendet, die Lösung ist gelb. Das überschüssige THF wird im Vakuum abdestilliert, das Produkt wird im Vakuum und im Argonstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 7,4 g (93% d. Th.)

Rückstand in der Extraktionshülse: 0,4 g

Analyse: gef. 24,3%  $\text{Fe}^{2+}$   
ber. 23,8%  $\text{Fe}^{2+}$

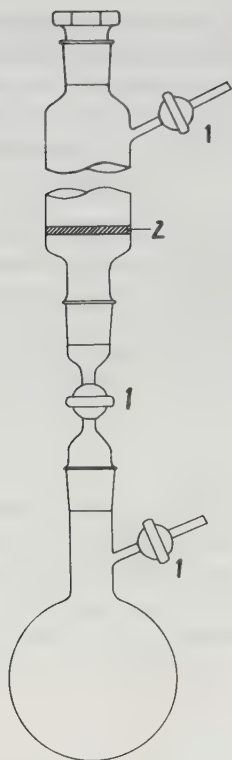


Abbildung 58: Apparatur zum  
Filtrieren unter Argon

1: Hahn

2: Fritte G 4

### 9.2.2.3 $\text{FeCl}_2(\text{NMe}_3)_{1,5}$

Auf 26,5 g (0,209 mol)  $\text{FeCl}_2$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  soviel gereinigtes und getrocknetes Trimethylamin kondensiert, daß die gesamte Substanz 2 cm hoch mit flüssigem Trimethylamin bedeckt ist. Das Reaktionsgemisch wird 120 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gehalten, dann wird das überschüssige Trimethylamin bei Raumtemperatur im Argonstrom ausgetrieben und die beigefarbene Substanz getrocknet.

Trocknung:  $50^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2h

Ausbeute: 45,3 g (100% d. Th.)

Analyse: gef.: 25,6%  $\text{Fe}^{2+}$

ber.: 25,9%  $\text{Fe}^{2+}$

### 9.2.2.4 $\text{FeCl}_3$

Eisen-III-chlorid wurde in der Qualität "zur Synthese" (Merck) ohne weiter Vorbehandlung verwendet.

### 9.2.3 Lithiumhexamethyldisilazan

#### 9.2.3.1 LiHMDS

0,4 mol Butyllithium (250 ml 15%ige Lösung in Hexan) werden mit 150 ml Ether gemischt. Dazu werden so schnell, daß das Lösungsmittel siedet, 65 g (0,4 mol) Hexamethyldisilazan getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird so lange am Rückfluß erhitzt, bis kein Butan mehr entweicht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der hellgelbe Rückstand wird bei  $80^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar 1 h getrocknet.

Ausbeute: 67 g (100% d. Th.)

#### 9.2.3.2 LiHMDS·THF

Die Reaktion wird analog 9.2.3.1 in Tetrahydrofuran durchgeführt. Das Produkt wird bei  $50^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar 1 h getrocknet.

Analyse: gef.: 5,9% N

ber.: 6,0% N

#### 9.2.3.3 LiHMDS "in situ"

Die Reaktion wird analog 9.2.3.1 in Benzol durchgeführt. Das Produkt wird jedoch nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nicht getrocknet, sondern sofort weiterverarbeitet.

### 9.3 Eisen-II-hexamethyldisilazan

#### 9.3.1 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$

55 g (0,43 mol)  $\text{FeCl}_2$  werden mit 0,86 mol LiHMDS gemischt und mit 300 ml Ether übergossen. Die sofort einsetzende exotherme Reaktion klingt nach 30 min ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das grüne Reaktionsgemisch für 4 h am Rückfluß erhitzt. Zum Abfiltrieren des LiCl (36 g, Theorie 36,4 g) wird Ether durch Pentan ersetzt (LiCl ist geringfügig in Ether löslich). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum abge-

zogen und das grüne Rohprodukt einer Vakuumdestillation unterworfen. Das hellgrüne Destillat ist fest und noch etherhaltig. Es wird für 1 h im nachgereinigten Argonstrom bei 100°C getrocknet und danach nochmals destilliert.

Kp: 60°C/1,3·10<sup>-3</sup> mbar

Ausbeute: 100 g (62% d. Th.)

Analyse:

gef.: 14,6% Fe<sup>2+</sup> 6,9% N 38,2% C 10,0% H 29,7% Si

ber.: 14,8% Fe<sup>2+</sup> 7,4% N 38,3% C 9,6% H 29,8% Si

### 9.3.2 Fe(HMDS)<sub>2</sub>, Lösungsmittelfreie Darstellung

14 g (0,1 mol) FeCl<sub>2</sub> werden mit 0,2 mol LiHMDS und 0,2 mol n-Butylether gemischt und für 1 h auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 80°C dickflüssig und ist darüber dünnflüssig und grün. Zum Abfiltrieren des LiCl (10g, Theorie 8,5 g) wird in Pentan aufgenommen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelgrünes flüssiges Rohprodukt (50 g, Theorie für 0,1 mol Fe(HMDS)<sub>2</sub>·(n-Bu)<sub>2</sub>O:50,6 g). Bei der Destillation des Rohprodukts destilliert bei 35°C/1,3·10<sup>-3</sup> mbar der farblose n-Butylether über. Danach destilliert das Fe(HMDS)<sub>2</sub>.

Kp: 60°C/1,3·10<sup>-3</sup> mbar

Ausbeute: 28 g (74% d. Th.)

Analyse: gef.: 15,1% Fe<sup>2+</sup> 7,4% N

ber.: 14,8% Fe<sup>2+</sup> 7,4% N

### 9.3.3 Fe(HMDS)<sub>2</sub>·THF, Darstellung in THF

56 g (0,44 mol) FeCl<sub>2</sub> werden in 200 ml THF aufgeschlämmt. Dazu wird rasch eine Lösung von 0,88 mol LiHMDS·THF in 500 ml THF getropft. Nach dem Aklingen der exothermen Reaktion wird für 6 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und durch Petrolether ersetzt. Nach dem Abfiltrieren des LiCl wird das Lösungsmittel wiederum im Vakuum abgezogen

und das grüne Rohprodukt destilliert.

Kp:  $76^{\circ}\text{C}/6 \cdot 10^{-2}$  mbar

Ausbeute: 131 g

Dieses Produkt wird im nachgereinigten Argonstrom bei Raumtemperatur 1 h getrocknet.

Ausbeute: 129 g (78% d. Th.)

Analyse: gef.: 12,0%  $\text{Fe}^{2+}$  6,2% N  
ber.: 12,4%  $\text{Fe}^{2+}$  6,2% N

#### 9.3.4 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ , Darstellung in Benzol

7,5 g (0,059 mol)  $\text{FeCl}_2$  werden mit 0,11 mol  $\text{LiHMDS} \cdot \text{THF}$  gemischt und mit 150 ml Benzol übergossen. Die exotherme Reaktion setzt nach 5 min. ein und klingt nach 30 min. ab. Für 3 h wird am Rückfluß erhitzt und vom ausgeschiedenen  $\text{LiCl}$  (5,0 g, Theorie 4,7 g) abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der dunkelgrüne flüssige Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Kp:  $73^{\circ}\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$  mbar

Ausbeute: 20,9 g (84% d. Th.)

Analyse: gef.: 12,6%  $\text{Fe}^{2+}$   
ber.: 12,4%  $\text{Fe}^{2+}$

#### 9.3.5 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 (\text{THF})_{0,5}$

Durch Trocknung von  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$  bei  $100\text{--}220^{\circ}\text{C}$  im nachgereinigten Argonstrom wird ein hellgrünes Produkt der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 (\text{THF})_{0,5}$  erhalten.

Analyse: gef.: 13,4%  $\text{Fe}^{2+}$   
ber.: 13,5%  $\text{Fe}^{2+}$

### 9.3.6 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 (\text{Py})_{0,5}$

4,5 (0,012 mol)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden in 100 ml Pentan gelöst und mit 0,012 mol Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort rot. Nach 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der gelb-grüne Rückstand getrocknet.

Trocknung:  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/3h

Ausbeute: 5,2 g (100% d. Th.)

Analyse: gef.: 13,3%  $\text{Fe}^{2+}$   
ber.: 13,4%  $\text{Fe}^{2+}$

### 9.3.7 $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{Py}$

4,5 (0,012 mol  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden in 100 ml Pentan gelöst und mit 0,025 mol Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort orange-rot. Nach 72 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das orange Produkt getrocknet.

Trocknung:  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/3 h

Ausbeute: 5,6 g (100% d. Th.)

Analyse: gef.: 12,4%  $\text{Fe}^{2+}$  9,3% N  
ber.: 12,2%  $\text{Fe}^{2+}$  9,2% N

11,6 g (0,031 mol)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden mit 0,48 mol Pyridin versetzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird für 2 h am Rückfluß erhitzt. Das Pyridin wird im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand wird dreimal in Pentan aufgenommen und im Vakuum eingeengt.

Trocknung:  $50^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2 h

Ausbeute: 14,2 g (100% d. Th.)

Analyse: gef.: 12,0%  $\text{Fe}^{2+}$  9,3% N  
ber.: 12,2%  $\text{Fe}^{2+}$  9,2% N

9.3.8  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 (\text{t-BuCN})_{1,5}$

2,4 g (0,006 mol)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden in 100 ml Pentan gelöst und mit 0,014 mol t-Butylcyanid versetzt. Die Lösung hellt sich sofort auf und nach kurzer Zeit fällt ein geringer Niederschlag aus. Nach 120 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der olivgrüne Rückstand getrocknet.

Trocknung: RT/Argonstrom/1 h

Ausbeute: 3 g (100% d. Th.)

Analyse:   gef.: 11,4%  $\text{Fe}^{2+}$    6,1%  $\text{N}^{\text{a)}$   
          ber.: 11,1%  $\text{Fe}^{2+}$    5,6%  $\text{N}^{\text{a)}$

9.3.9  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

2 g (0,005 mol)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden in 100 ml Petrolether gelöst und mit 0,005 mol Triphenylphosphin versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluß wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der hellgrüne Rückstand getrocknet.

Trocknung:  $60^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/1 h

Ausbeute: 3,2 g (100% d. Th.)

Analyse:   gef.: 8,5%  $\text{Fe}^{2+}$    4,8% N  
          ber.: 8,7%  $\text{Fe}^{2+}$    4,4% N

---

a) bei der verwendeten Methode wird nur der Amidstickstoff erfaßt.

#### 9.4 Eisen-III-hexamethyldisilazan

##### 9.4.1 $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ , Darstellung in Benzol

Zu 0,7 mol  $\text{LiHMDS}$  (nach 9.2.3.3 dargestellt) werden 44 g (0,35 mol)  $\text{FeCl}_2$  und 200 ml Benzol gegeben. Die Mischung färbt sich sofort grün. Für 1 h wird am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt eine große Menge dunkelgrüner, glänzender Kristalle aus. Die Kristalle werden in Benzol gelöst und vom ausgeschiedenen  $\text{LiCl}$  und Eisen (37 g, Theorie 36,3 g) wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt, in Petrol-ether aufgenommen und kristallisiert. Die Kristalle werden zur Entfernung von Benzolresten dreimal in Pentan aufgenommen und im Vakuum getrocknet.

Trocknung:  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2 h

Ausbeute: 89 g (72% d. Th.)

Analyse:

gef.: 10,8%  $\text{Fe}^{3+}$  7,9% N 39,9% C 9,2% H 31,0% Si

ber.: 10,4%  $\text{Fe}^{3+}$  7,8% N 40,3% C 10,1% H 31,4% Si

Aus der Mutterlauge der Kristallisation (38 g) kann eine weitere Fraktion des Produkts gewonnen werden.

##### 9.4.2 $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ , lösungsmittelfreie Darstellung

14 g (0,1 mol)  $\text{FeCl}_2$  werden mit 0,2 mol  $\text{LiHMDS}$  gemischt und für 1 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Es entsteht eine dunkelgrüne Schmelze, die nach dem Abkühlen in Pentan aufgenommen wird. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert (14,5 g, Theorie für  $\text{LiCl}$  und  $\text{Fe}^\circ$ : 10,4 g). Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, das Produkt aus Benzol kristallisiert, abfiltriert und getrocknet.

Trocknung:  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/2 h

Ausbeute: 12,8 g (31% d. Th.)

Analyse: gef.: 9,0%  $\text{Fe}^{3+}$  7,4% N

ber.: 9,1%  $\text{Fe}^{3+}$  6,8% N (für  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ )

## 9.5 Eisen-II-alkoxide

### Allgemeine Vorschrift:

0,01-0,05 mol  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$  werden in 100-200 ml Pentan aufgelöst und mit einem 10%igen Überschuß über die stöchiometrische Menge des entsprechenden Alkohols versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird über eine Schlenkfritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Die Trocknungsbedingungen, Ausbeuten und Eisenanalysen der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 33 angegeben.

## 9.6 Eisen-III-alkoxide

### 9.6.1 Generelle Verfahren

Eisen-III-alkoxide wurden nach zwei Verfahren dargestellt.

Verfahren A: 0,005 bis 0,02 mol  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  werden in 100 bis 200 ml Pentan oder Benzol gelöst und mit einem 10%igen Überschuß über die stöchiometrische Menge des entsprechenden Alkohols versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird über eine Schlenkfritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Verfahren B: 0,005 bis 0,02 mol  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  werden in 100 bis 200 ml Pentan oder Benzol gelöst und mit einem 10%igen Überschuß über die stöchiometrische Menge des entsprechenden Alkohols versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h am Rückfluß erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von dunkelgrün nach gelbgrün. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand getrocknet.

In Tabelle 34 sind das jeweils angewandte Verfahren, die Trocknungsbedingungen, Ausbeuten und Eisenanalysen für die einzelnen Alkoxide angegeben.

Tabelle 33: Eisen-II-alkoxide

| Nr. a) | R in $\text{Fe}(\text{OR})_2$ | Trocknung <sup>b)</sup><br>Temp. [°C]/Zeit [h] | Ausbeute | Analyse<br>gef. | $\% \text{Fe}^{2+}$<br>ber. |
|--------|-------------------------------|------------------------------------------------|----------|-----------------|-----------------------------|
| 1      | Methyl                        | 45/2                                           | 78       | 48,0            | 47,4                        |
| 2      | Ethyl                         | RT/2                                           | 79       | 38,8            | 38,3                        |
| 3      | n-Propyl                      | 60/2                                           | 78       | 32,0            | 32,1                        |
| 4      | n-Butyl                       | 40/2                                           | 87       | 27,8            | 27,6                        |
| 5      | n-Pentyl                      | 60/2                                           | 95       | 24,3            | 24,4                        |
| 6      | i-Butyl                       | 40/2                                           | 98       | 28,5            | 27,6                        |
| 7      | neo-Pentyl                    | 60/3                                           | 85       | 24,5            | 24,3                        |
| 8      | Benzyl                        | 50/2                                           | 78       | 20,1            | 20,7                        |
| 9      | i-Propyl                      | RT/2                                           | 60       | 31,2            | 32,1                        |
| 10     | s-Butyl                       | 60/2                                           | 71       | 28,7            | 27,6                        |
| 11     | 2-Pentyl                      | 60/2                                           | 94       | 23,1            | 24,4                        |
| 12     | t-Butyl                       | 45/2                                           | 73       | 27,3            | 27,6                        |
| 13     | 1,1-Dimethylpropyl            | 40/2                                           | 80       | 22,9            | 24,3                        |
| 14     | 1-Adamantyl <sup>c)</sup>     | RT/3                                           | 76       | 14,3            | 15,6                        |
| 15     | Triethylmethyl                | 60/2                                           | 98       | 20,1            | 19,5                        |

|    |                               |      |    |      |      |
|----|-------------------------------|------|----|------|------|
| 16 | Triphenylmethyl <sup>d)</sup> | 75/2 | 63 | 8,5  | 8,6  |
| 17 | Triphenylsilyl <sup>d)</sup>  | 50/1 | 30 | 8,1  | 8,2  |
| 18 | Phenyl                        | 40/2 | 86 | 22,4 | 23,1 |
| 19 | 2,6-Di-t-butylphenyl          | 60/1 | 73 | 11,5 | 12,0 |
| 20 | 2,4,6-Tri-t-butylphenyl       | 60/1 | 30 | 9,3  | 9,7  |
| 21 | 2-Chlorethyl                  | RT/2 | 96 | 27,0 | 26,0 |
| 22 | 2-Benzaldehydyl               | RT/3 | 83 | 18,2 | 18,7 |

- 197 -

a) Nummerierung wie Tabelle 7

b) bei  $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar

c) in Ether hergestellt

d) als Komplex mit einem THF koordiniert

Tabelle 34: Eisen-III-alkoxide

| Nr. <sup>a)</sup> | R in Fe(OR) <sub>3</sub>     | Verfahren | Trocknung <sup>b)</sup><br>Temp. [°C] / Zeit [h] | Ausbeute<br>% | Analyse<br>gef. | Fe <sup>3+</sup><br>ber. |
|-------------------|------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------|
| 1                 | Methyl                       | A         | 60/1                                             | 56            | 36,0            | 37,5                     |
| 2                 | Ethyl                        | A         | 50/2                                             | 89            | 27,7            | 29,2                     |
| 3                 | n-Propyl                     | A         | 50/2                                             | 92            | 23,8            | 23,9                     |
| 4                 | n-Butyl                      | A         | RT/3                                             | 59            | 20,3            | 20,3                     |
| 5                 | i-Propyl                     | B         | 60/2                                             | 100           | 22,9            | 23,9                     |
| 6                 | s-Butyl                      | B         | 110/2                                            | 100           | 19,3            | 20,3                     |
| 7                 | t-Butyl                      | B         | 60/2                                             | 100           | 20,0            | 20,3                     |
| 8                 | 1,1-Dimethylpropyl           | B         | 80/2                                             | 100           | 16,7            | 17,6                     |
| 9                 | Triethylmethyl               | B         | 60/2                                             | 100           | 15,0            | 13,9                     |
| 10                | neo-Pentyl                   | B         | 70/2                                             | 100           | 18,1            | 17,6                     |
| 11                | Phenyl                       | A         | 50/2                                             | 45            | 16,6            | 16,7                     |
| 12                | Triphenylmethyl              | A         | 60/2                                             | 26            | 7,4             | 6,7                      |
| 13                | Triphenylsilyl <sup>c)</sup> | A         | 60/2                                             | 88            | 5,8             | 5,9                      |

|    |              |   |      |    |      |      |
|----|--------------|---|------|----|------|------|
| 14 | Benzyl       | A | RT/2 | 67 | 14,1 | 14,8 |
| 15 | 2-Chlorethyl | A | 50/2 | 57 | 18,2 | 19,0 |

a) Nummerierung wie Tabelle 9

b) bei  $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar

c) als Komplex mit einem THF koordiniert

### 9.6.2 $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$ und Salicylaldehyd

7,5 g (0,014 mol)  $\text{Fe}(\text{HMDS})_3$  werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 0,14 mol Salicylaldehyd versetzt. In exothermer Reaktion färbt sich das Reaktionsgemisch rot und ein Niederschlag fällt aus. Der Niederschlag wird über eine Schlenkfritte abfiltriert, dreimal mit Benzol gewaschen und getrocknet.

Trocknung:  $50^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar/3 h

Ausbeute: 9 g

Analyse: O%  $\text{Fe}^{2+}$  5,6%  $\text{Fe}^{3+}$  4,5% N

Die Substanz zersetzt sich bei  $240^\circ\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar.

### 9.7 Dotierungen

#### 9.7.1 Dotierungsmethode A

Die eingewogene Menge der Eisenverbindung wird in destilliertem Wasser aufgelöst und mit der berechneten Menge Silicagel (getrocknet im Wasserstrahlpumpenvakuum für 16 h bei  $120^\circ\text{C}$ ) versetzt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum bei  $60^\circ\text{C}$  abgezogen, der Rotationsverdampfer wird mit Luft gefüllt und das Produkt wird für 16 h im Wasserstrahlpumpenvakuum bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet.

#### 9.7.2 Dotierungsmethode B

Die eingewogene Menge der Eisenverbindung wird in getrocknetem Ethanol (Ether) aufgelöst und mit der berechneten Menge Silicagel (Trocknung:  $200^\circ\text{C}/\text{Ar}/1\text{h}$ ) versetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum bei  $40^\circ\text{C}$  (RT) abgezogen, der Rotationsverdampfer wird mit Argon gefüllt und das Produkt wird bei  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 2 - 3 h getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

### 9.7.3 Dotierungsmethode C

Die eingewogene Menge der Eisenverbindung wird bei  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert, unter Argon in sauerstofffreiem Wasser (Ethanol, Ether) aufgelöst und mit der berechneten Menge Silicagel (Trocknung:  $200^{\circ}\text{C}/\text{Ar}/1\text{h}$ ) versetzt. Das Lösungsmittel wird bei  $60^{\circ}\text{C}$  (RT, RT) /  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar abgezogen, das Produkt unter gleichen Bedingungen für 2 bis 3 h getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

### 9.7.4 "in situ" Dotierung

10 g eines nach Dotierungsmethode A mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  dotierten Silicagels werden mit 25 ml 25%igem Ammoniak übergossen. Nach 10 min wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und für 16 h bei  $80^{\circ}\text{C}$  im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

### 9.7.5 Metallorganische Dotierungen

Die eingewogene Menge der Eisenverbindung wird in Pentan (Benzol, THF) aufgelöst und mit der berechneten Menge des thermisch vorbehandelten Silicagels versetzt. Nach Entfärbung des Lösungsmittels wird für 1 h bei Raumtemperatur stehengelassen, danach vom Lösungsmittel durch Filtration bzw. Destillation getrennt. Das Produkt wird bei  $\text{RT}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 2 - 3 h getrocknet.

### 9.7.6 Silylierung von Silicagel

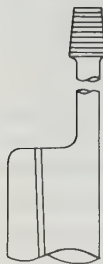
40 g Silicagel (therm. Vorbehandlung:  $200^{\circ}\text{C}/\text{Ar}/1$ ) werden in 150 ml Pentan aufgeschlämmt und mit 30 ml Hexamethyldisilazan versetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt bei  $40^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 2 h getrocknet.

Ausbeute: 46,5 g

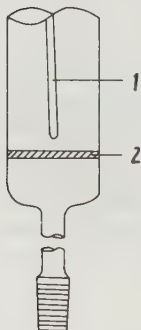
### 9.7.7 Hydrolyse der metallorganischen Dotierungen

15 g des dotierten Silicagels werden mit 150 ml sauerstoff-freiem Wasser für 30 min. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Träger abfiltriert und bei  $60^{\circ}\text{C}/1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 3 h getrocknet.

### 9.8. Aktivierungen



Die getrocknete Probe wird in einen Quarzwirbelbettreaktor überführt und im Gasstrom auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das Abkühlen nach Ablauf der Aktivierungszeit erfolgt in jedem Fall unter Argon. Bei der Verwendung von Sauerstoff als Aktivierungsgas wird die Probe vor der anschließenden Reduktion mit Kohlenmonoxid für 5 min. mit Argon gespült.



Die Temperaturkontrolle erfolgt im Innern des Quarzwirbelbettes mit einem Ni-CrNi-Thermoelement.

### 9.9 Umsetzung mit Liganden

5 bis 10 g der entsprechenden Verbindung werden in einem Schlenkrohr evakuiert und mit dem entsprechenden Gas "belüftet".

Abbildung 59:  
Quarzwirbel-  
bettreaktor

1. Einführung  
für das  
Thermo-  
element
2. Fritte G1

Abweichend hiervon wird zur Darstellung des Wasser- und des Pyridinkomplexes eine Probe der Oberflächenverbindung in eine Glassäule gefüllt und mit einem vorher durch sauerstoff-freies Wasser (Pyridin) geleiteten Argonstrom solange behandelt, bis keine weitere Reaktion eintritt. Anschließend wird in ein Schlenk-rohr überführt.

## 9.10 Umsetzung mit Gasgemischen

Durch 30 g Eisen-II-oberflächenverbindung (1% Fe, Dotierungsmethoden B oder C, Aktivierung 800/Ar/1) in einem Quarzwirbelbettreaktor strömen die gereinigten und gemischten Reaktionsgase und u.U. Argon als Trägergas in dem in der Versuchsbeschreibung angegebenen Mischungsverhältnis. Die Temperatur wird zwischen Raumtemperatur und der in der Versuchsbeschreibung angegebenen Endtemperatur variiert und sowohl außerhalb (Heiztemperatur) als auch im Innern des Wirbelbettreaktors (Reaktionstemperatur) gemessen.

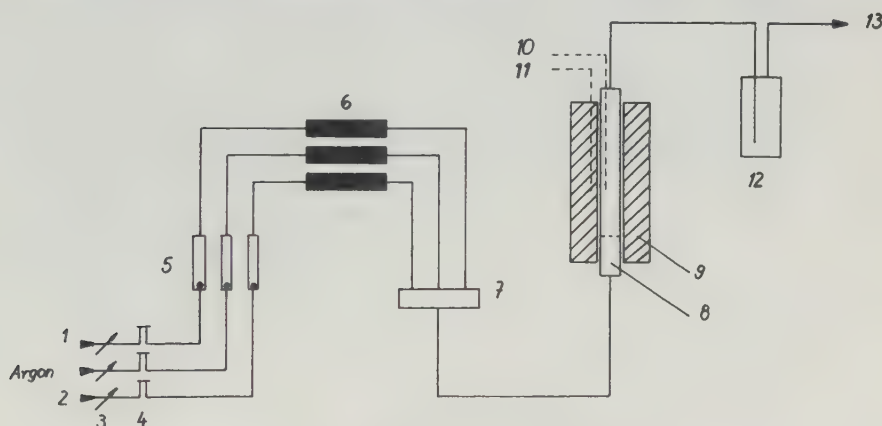


Abbildung 60: Anlage zur Umsetzung von Gasgemischen

- |                     |                              |
|---------------------|------------------------------|
| 1: Reaktionsgas 1   | 9: Ofen                      |
| 2: Reaktionsgas 2   | 10: Thermoelement Reaktions- |
| 3: Druckregler      | gefäß                        |
| 4: Überdruckventile | 11: Thermoelement Ofen       |
| 5: Durchflußmesser  | 12: Reaktionsprodukte        |
| 6: Gasnachreiniger  | 13: Abgas                    |
| 7: Gasmischkammer   |                              |
| 8: Reaktionsgefäß   |                              |
| (Wirbelbettreak-    |                              |
| tor) mit Kataly-    |                              |
| sator               |                              |

Die Reaktionsprodukte (Gasableitung) werden in Wasser ausgewaschen oder bei  $-100^{\circ}\text{C}$  ausgefroren.

Abbildung 60 zeigt den Versuchsaufbau.

## 9.11 Analytik

Zur potentiometrischen Endpunktbestimmung wurde ein Metrohm Potentiograph E 436 verwendet. Die Potentiale wurden mit einer Platinelektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode (Eisen) bzw. mit einer Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode (Stickstoff) bestimmt.

### 9.11.1 Eisen

0,5-3 g Substanz wurden in ein spezielles Titriergefäß (Abbildung 61) eingewogen, mit 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 ml 15%ige NaCl-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

mit 0,05 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (Eisen-II) bzw. 0,05 N  $\text{TiCl}_3$ -Lösung (Eisen-III) titriert.

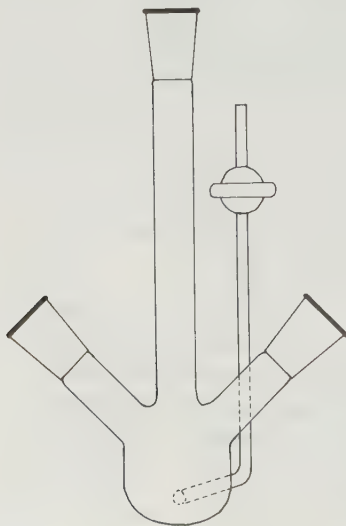


Abbildung 61: Titriergefäß

### 9.11.2 Stickstoff

#### 9.11.2.1 nach Kjeldahl

1 - 3 g Substanz wurden in einem Schlenkrohr eingewogen, mit 30 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und in einen Meßkolben überführt. Ein aliquoter Teil wurde in eine Büchi-Wasserdampfdestillationsapparatur gebracht und mit 30 ml 30% NaOH versetzt. Der entwickelte Ammoniak wurde in einer Vorlage von 20 ml

0,1 N HCl aufgefangen, die überschüssige Salzsäure mit 0,1 N NaOH zurücktitriert (Indikator: Phenolphthalein).

#### 9.11.2.2 durch Umsetzung mit Eisessig

1-3 g Substanz wurden in einem Schlenkrohr eingewogen und unter Kühlung mit 30 ml Eisessig versetzt. Nach dem Auftauen wurde der Eisessig in einen Meßkolben überführt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen (Umwandlung von Eisenacetat in Eisenoxide) wurde ein aliquoter Teil mit 0,1 N  $\text{HClO}_4$  titriert.

#### 9.11.3 Mikroanalysen

Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mühlheim, durchgeführt.

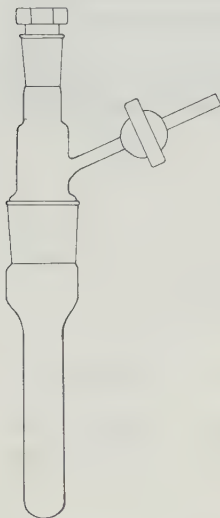


Abbildung 62: Quarzküvette mit Schlenkaufsatz

#### 9.12 Reflexspektren

Die Reflexspektren wurden mit einem Beckman DK 2-A Spektralphotometer mit Ulbricht-Kugel (gerichtete Einstrahlung, diffuser Empfang) aufgenommen. Zwischen 2500 und 700 nm wurde eine Bleisulfidzelle, unterhalb 700 nm ein Photomultiplier als Empfänger benutzt. Die verwendete Quarzküvette mit Schlenkaufsatz ist in Abbildung 62 gezeigt.

Die experimentellen Spektren wurden mit einem Computerprogramm [163] in einen linearen Wellenzahlmaßstab und nach der Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet.

Die Auflösung der Spektren erfolgte an einem "DuPont Curve Resolver" mit einer in Halbwertsbreite, Peakhöhe und -position variablen Schar von Gaußkurven.

#### 9.13 ESCA-Untersuchungen

Die ESCA-Spektren wurden mit einem LH 10 Photoelektronen-spektrometer aufgenommen. Die Anregung erfolgte durch  $AlK_{\alpha}$  - Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV. Die Analysator-energie betrug für Oberflächenverbindungen 150 eV, für nicht trägergebundene Substanzen 50 eV. Als (innerer) Standard fungierte  $Si\ 2p^{3/2}$  (102,9 eV). Bei trägerfreien Substanzen wurde deshalb Silicagel (getrocknet: 400/Ar/1) im Verhältnis 2 : 1 hinzugefügt. Durch den Bezug auf den inneren Standard konnten Aufladungseffekte kompensiert werden.

Die Proben wurden mit einer speziellen Schleuse [68] unter inerten Bedingungen auf einem doppelseitig klebenden Band ("scotch tape") in das Spektrometer eingeführt.

Die Genauigkeit der Messungen betrug bei nicht trägergebundenen Verbindungen  $\pm 0,1$  eV, bei Oberflächenverbindungen  $\pm 0,2-0,4$  eV.

#### 9.14 Oberflächenbestimmungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach einem modifizierten EET-Verfahren. [164].

#### 9.15 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung

Die Oberflächenverbindung wurde in einem Schlenkrohr mit Teflonküken gefüllt, auf 0,13 mbar evakuiert und gewogen. Dann wurde mit dem Reaktionsgas "belüftet", wiederum auf 0,13 mbar evakuiert und gewogen.

Der so ermittelte Wert wurde um einen unter identischen Bedingungen erhaltenen Blindwert am gleichbehandelten Silicagel korrigiert.

10 Literatur

- [ 1] E. F. PETERS, B. L. EVERING (Standard Oil Co. Ind.)  
U.S. Pat. 2 658 059 (1953)  
U.S. Pat. 2 692 261 (1954)
- [ 2] A. ZLETZ (Standard Oil Co. Ind.)  
U.S. Pat. 2 692 257 (1954)
- [ 3] A. K. ROEBRUCK, A. ZLETZ (Standard Oil Co. Ind.)  
U.S. Pat. 2 692 258 (1954)
- [ 4] E. F. PETERS, A. ZLETZ, B. EVERING,  
Ind. Eng. Chem. 49, 1879 (1957)
- [ 5] E. FIELD, M. FELLER, Ind. Eng. Chem. 49, 1883 (1957)
- [ 6] F. X. WERBER, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 180 (1959)
- [ 7] H. N. FRIEDLÄNDER in R.A.V. RAFF, K. W. DOAK (Ed.):  
"Crystalline Olefine Polymers" Part 1, No. 20 in  
High Polymer Series, p. 215,  
Interscience, New York-London (1965)
- [ 8] A. CLARK, J. P. HOGAN, R. L. BANKS, W. C. LANNING,  
Ind. Eng. Chem. 48, 1152 (1956)
- [ 9] J. P. HOGAN, R. L. BANKS (Phillips Petroleum Co)  
U.S. Pat. 2 825 721 (1958)
- [10] A. CLARK, J. N. FINCH, B. H. ASHE, Proc. 3<sup>rd</sup> Int.  
Congr. Catalysis, 1010 (1964)
- [11] H. L. KRAUSS, E. WEBER, N. MÖVIK, Z. anorg. allgem.  
Chem. 338, 121 (1965)
- [12] H. L. KRAUSS, H. STACH, Inorg. Nucl. Chem. Letters 4,  
393 (1968)
- [13] H. L. KRAUSS, H. STACH, Z. anorg. allgem. Chem. 366,  
280 (1969)
- [14] W. L. CARRICK, J. Polymer Sci., A - 1, 10, 2609 (1972)
- [15] W. L. CARRICK, J. Polymer Sci., A-1, 10, 2621 (1972)
- [16] E. G. KUSHNAREVA, Y. I. ERMAKOV, V. A. ZAKHAROV, Kinet.  
Katal. (Eng.) 12, 414 (1973)

- [17] H. L. KRAUSS, B. REBENSTORF, U. WESTPHAL, Z. anorg. allgem. Chem. 414, 97 (1975)
- [18] H. SCHMIDT, Dissertation, Technische Universität München (1974)
- [19] U. WESTPHAL, Dissertation, Freie Universität Berlin (1977)
- [20] D. D. ELEY, C. H. ROCHESTER, M. S. SCURDELL, J. Catal. 29, 20 (1973)
- [21] A. ZECCHINA, E. GARRONE, G. GHIOTTI, C. MORTERRA, E. BORELLO, J. Phys. Chem. 79, 966, 972, 978 (1975)
- [22] L. K. PRZHEVALSKAYA, V. A. SHUETS, V. B. KAZANSKII, J. Catal. 39, 363 (1975)
- [23] D. NAUMANN, Dissertation, Freie Universität Berlin (1979)
- [24] M. P. Mc DANIEL, J. Catal. 67, 71 (1981)
- [25] P. BREHME, Dissertation, Freie Universität Berlin (1975)
- [26] J. GEYER-LIPPMANN, Dissertation, Freie Universität Berlin (1981)
- [27] R. MÖSELER, Dissertation, Freie Universität Berlin (1976)
- [28] H. J. NANTKE, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1978)
- [29] D. FILIPSKI, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1981)
- [30] R. GERRITZEN, Dissertation, Freie Universität Berlin (1981)
- [31] F. FISCHER, H. TROPSCH, Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923)  
F. FISCHER, H. TROPSCH, Brennstoff-Chem. 5, 201, 217 (1924)
- [32] P. E. von ROUSSEAU, J. W. van der MERVE, J. D. LOUW, Brennstoff-Chem. 44, 6, 166 (1963)

- [33] P. E. von ROUSSEAU, Chem. Ind. (London) S. 1958 (1962)
- [34] L. W. GARRETT Jr., Chem. Eng. Prog. 56, 42 (1960)
- [35] G. C. BOND, Catalysis by Metals, Academic Press, London, New York, S. 356 und die dort zitierte Literatur
- [36] D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, J. C. S. Chem. Comm. 154 (1980)
- [37] W. D. DECKWER, Y. LOUISI, A. ZAIDI, M. RALEK, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 699 (1980) und die dort zitierte Literatur
- [38] J. HAGGIN, Chemical and Engineering News 26, 22 (1981)
- [39] W. G. FRANKENBURG in "Catalysis" (Ed. P. H. EMMETT) Bd. 3, S. 171, Reinhold Publishing Co. New York (1955)
- [40] A. MITTASCH, Adv. Catalysis 2, 82 (1950)
- [41] C. BOKHOVEN, C. van HERDEN, R. WESTRIK, P. ZWIETERING in "Caltalysis" (Ed. P. H. EMMETT) Bd. 3, S. 265, Reinhold Publishing Co. New York (1955)
- [42] A. L. KOHL, F. C. RIESENFELD, "Gas Purification", Mc Graw - Hill, New York (1960)
- [43] J. T. KUMMER in "Catalysts for the Control of Automotiv Pollutants" (Ed. J. E. Mc EVOY) Advances in Chemistry Series 143 (1975)
- [44] N. H. FURMAN (Ed.), Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6<sup>th</sup> Ed., D. V. Nostrand, New York, Vol. 1, S. 548
- [45] J. S. FRITZ, Anal. Chem. 15, 407 (1953)
- [46] P. R. CHAND, S. K. VASISHT, K. C. MALHOTRA, S. S. PHAHIL, Anal. Chem. 34, 820 (1962)
- [47] G. KORTÜM, J. VOGEL, Z. Phys. Chem. NF 18, 110 (1958)
- [48] G. KORTÜM, D. OELKRUG, Z. Naturforsch. 19a, 28 (1964)
- [49] G. KORTÜM, Reflexionsspektroskopie Springer-Verlag, Berlin (1969)

- [50] W. KAYE, *Spectrochim. Acta* 6, 257 (1957)
- [51] R. GAUTHIER, *J. Phys. Radium* 14, 19 (1953)
- [52] J. H. ANDERSON, K. A. WICKERSHEIN, *Surface Sci.* 2, 252 (1964)
- [53] C. D. BURBRIDGE, D. M. L. GOODGAME, *J. Chem. Soc. (A)* 1074 (1968)
- [54] C. FURLAN, E. CERVONE, V. VALENTI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963)
- [55] E. KONIG, H. L. SCHLAFFER, *Z. Physik. Chem.* 34, 355 (1962)
- [56] F. A. COTTON, M. D. MEYERS, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5023 (1960)
- [57] A. D. LIEHR, C. J. BALLHAUSEN, *Ann. Phys.* 3, 304 (1958)
- [58] D. FORSTER, D. M. L. GOODGAME, *Inorg. Chem.* 4, 1712 (1965)
- [59] D. M. L. GOODGAME, M. GOODGAME, M. A. HITCHMAN, M. J. WEEKS, *Inorg. Chem.* 5, 635 (1966)
- [60] G. WINTER, *Aust. J. Chem.* 21, 2859 (1968)
- [61] W. HÜCKEL, *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*, Vol. II, Elsevier Publishing Co., New York (1950)
- [62] U. D. BOWERS, J. OWEN, *Depts. Prog. Phys.* 18, 304 (1955)
- [63] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S. E. KARLSSON, I. LINDGREN, B. LINDBERG, ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy Almquist and Wiksells AB, Uppsala (1967)
- [64] B. HORVATH, J. STRUTZ, R. MÖSELER, E. G. HORVATH, *Z. anorg. allg. Chem.* 449, 5 (1979)
- [65] B. HORVATH, J. STRUTZ, J. GEYER-LIPPMANN, E. G. HORVATH, *Z. anorg. allg. Chem.* 483, 181 (1981)
- [66] B. HORVATH, J. STRUTZ, J. GEYER-LIPPMANN, E. G. HORVATH, *Z. anorg. allg. Chem.* 483, 193 (1981)

- [67] B. HORVATH, J. STRUTZ, J. GEYER-LIPPMANN, E. G. HORVATH  
Z. anorg. allg. Chem. 483, 205 (1981)
- [68] J. STRUTZ, Dissertation, Freie Universität Berlin (1967)
- [69] T. A. CARLSON, J. C. CARRER, L. J. SAETHRE,  
F. G. SANTIBANEZ, G. A. VERNON,  
J. Elect. Spect. Rel. Phen. 5, 247 (1974)
- [70] B. WALLBANK, J. G. MAIN, C. E. JOHNSON,  
J. Elect. Spect. Rel. Phen. 5, 259 (1974)
- [71] T. A. CARLSON, J. C. CARRER, G. A. VERNON  
J. Chem. Phys. 62, 932 (1975)
- [72] M. OKU, K. HIROKAWA  
J. Elect. Spect. Rel. Phen. 8, 475 (1976)
- [73] C. R. BRUNDLE, T. J. CHUANG, K. WANDELT,  
Surface Sci. 68, 459 (1977)
- [74] D. F. MITCHELL, G. J. SPROUTE, M. J. GRAHAM,  
J. Vac. Sci. Technol. 18, 690 (1981)
- [75] H. KONNO, M. NAGAYAMA,  
J. Elect. Spect. Rel. Phen. 18 341 (1980)
- [76] B. WALLBANK, C. E. JOHNSON, J. G. MAIN,  
J. Electr. Spect. Rel. Phen. 4, 263 (1974)
- [77] E. C. ALYEA, D. C. BRADLEY, R. G. COPPERTHWAIT  
J. Chem. Soc. (Dalton) 1580 (1972)
- [78] D. C. BRADLEY, R. G. COPPERTHWAIT  
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 764 (1971)
- [79] C. NEWING, Dissertation, University of London (1971)
- [80] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, C. NEWING, A. J. WELCH  
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 567 (1972)
- [81] H. BÜRGER, U. WANNAGAT  
Monatsh. Chem. 95, 1099 (1964)
- [82] H. BÜRGER, U. WANNAGAT  
Monatsh. Chem. 94, 1007 (1963)

- [83] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, R. J. SMALLWOOD,  
A. J. WELCH, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 872 (1972)
- [84] H. BÜRGER, W. SAWODNY, U. WANNAGAT,  
J. Organometallic Chem. 3, 11 (1965)
- [85] D. C. BRADLEY, private Mitteilung
- [86] D. FILIPSKI, private Mitteilung
- [87] H. L. KRAUSS, H. STACH, Z. anorg. allg. Chem. 366, 34  
(1969)
- [88] H. L. KRAUSS, H. STACH, D. O. S. 1667129 (1972),  
U.S. Pat. 3 852 406 (1974)
- [89] Laborgase und Zubehör, S. 36-42, Fa. Messer-Griesheim,  
Düsseldorf
- [90] R. MÖSELER, B. HORVATH, D. LINDENAU, E. G. HORVATH,  
H. L. KRAUSS, Z. Naturforsch 316, 892 (1976)
- [91] B. HORVATH, private Mitteilung
- [92] B. HORVATH, R. MÖSELER, E. G. HORVATH, Z. anorg. allgem.  
Chem. 450, 165 (1979)
- [93] B. HORVATH, E. G. HORVATH, Z. anorg. allgem. Chem. 457,  
51 (1979)
- [94] B. HORVATH, R. MÖSELER, E. G. HORVATH, Z. anorg. allgem.  
Chem. 449, 41 (1979)
- [95] B. HORVATH, E. G. HORVATH, D. O. S. 2653666 (1978)
- [96] B. HORVATH, J. STRUTZ, R. MÖSELER, E. G. HORVATH,  
Z. anorg. allgem. Chem. 449, 5 (1979)
- [97] B. HORVATH, unveröffentlichte Ergebnisse
- [98] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, private Mitteilung  
an B. HORVATH
- [99] B. HORVATH, H. J. NANTKE, E. G. HORVATH, unveröffent-  
lichte Ergebnisse
- [100] Y. TANABE, S. SUGANO, Z. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954)

- [101] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, K. M. ABDUL MALIU,  
R. MÜSELER, *Transition Met. Chem.* 3, 253 (1978)
- [102] D. C. BRADLEY, K. J. FISHER, *J. Am. Chem. Soc.* 93,  
2058 (1971)
- [103] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, R. J. SMALLWOOD,  
A. J. WELCH, *J. C. S. Chem. Comm.* 872, (1972)
- [104] E. C. ALYEA, D. C. BRADLEY, R. G. COPPERTHWAITTE,  
K. D. SALES, *J. C. S Dalton* (1973), 185
- [105] D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, P. F. RODESILER,  
*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 14 (1969)
- [106] R. J. KERN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1105 (1962)
- [107] I. W. ADAMS, E. BISHIP, R. L. MARTIN, G. WINTER,  
*Austral. J. Chem.* 19, 207 (1966)
- [108] B. D. JAIN, R. K. MULTANI, *Curr. Sci.* 35 (23), 593  
(1966)
- [109] A. YAMAMOTO, K. MORIFUZI, S. IKEDA, T. SAITO, Y. UCHIDA,  
A. MISONO, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1878 (1968)
- [110] S. KOMIYA, S. TANE-ICHI, A. YAMAMOTO, T. YAMAMOTO,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 673 (1980)
- [111] A. B. P. LEVER, *Coordin. Chem. Rev.* 3, 119 (1968)
- [112] E. GRIMEAUX, *Bull. Soc. chim.* 41, 157 (1884)
- [113] D. VORLÄNDER, *Ber.* 46, 191 (1913)
- [114] P. A. THIESSEN, O. KOERNER, *Z. anorg. allg. Chem.* 180,  
65 (1929)
- [115] D. C. BRADLEY, R. K. MULTANI, W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*  
126 (1958)
- [116] D. C. BRADLEY, R. K. MULTANI, W. WARDLAW,  
*J. Chem. Soc.* 4153 (1958)
- [117] R. W. ADAMS, R. C. MARTIN, G. WINTER, *Aust. J. Chem.* 19,  
363 (1966)

- [118] R. W. ADAMS, C. G. BARRACLOUGH, R. L. MARTIN, G. WINTER, *Inorg. Chem.* 5, 236 (1966)
- [119] R. L. WINTER, I. A. G. ROOS, *Aust. J. Chem.* 27, 1833 (1974)
- [120] R. C. PAUL, C. MOHINI, S. L. CHADHA, *Transition Met. Chem.* 6, 300 (1981)
- [121] M. BOCHMANN, G. WILKINSON, G. B. YOUNG, M. B. HURSTHOUSE, K. M. A. MALIK, *J. C. S. Dalton* 901 (1980)
- [122] M. BOCHMANN, G. WILKINSON, G. B. YOUNG, M. B. HURSTHOUSE, K. M. A. MALIK, *J. C. S. Dalton* 1863 (1980)
- [123] D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA, D. P. GAUR, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London-New York-San Francisco (1978)
- [124] L. GUCZI, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23(3), 329 (1981)
- [125] M. BOUDART, A. DELBOUILLE, J. A. DUMESIC, S. KHAMMOUMA, H. TOPSØE, *J. Catal.* 37, 486 (1971)
- [126] J. A. DUMESIC, H. TOPSØE, S. KHAMMOUMA, M. BOUDART, *J. Catal.* 37, 503 (1975)
- [127] R. L. GARTEN, *J. Catal.* 113, 18 (1976)
- [128] A. BRENNER, *J. C. S. Chem. Comm.* 251 (1979)
- [129] A. BRENNER, D. A. HUCHL, *Inorg. Chem.* 18, 2836 (1979)
- [130] L. CAIRATI, M. CARBUCICCHIO, O. RUGGERI, F. TRIFIRO, *Preparation of Catalysts II*, S. 279, Elsevier, Amsterdam (1979)
- [131] M. CARBUCICCHIO, *J. Chem. Phys.* 70(2), 784 (1979)
- [132] M. CARBUCICCHIO, F. TRIFIRO, *J. Catal.* 62, 13 (1980)
- [133] A. ORZECOWSKI, W. MacKENZIE, *J. C. MacKENZIE*, U.S. Patent 3 205 178 (1965)
- [134] A. ORZECOWSKI, W. MacKENZIE, *J. C. MacKENZIE*, U.S. Patent 3 221 002 (1965)

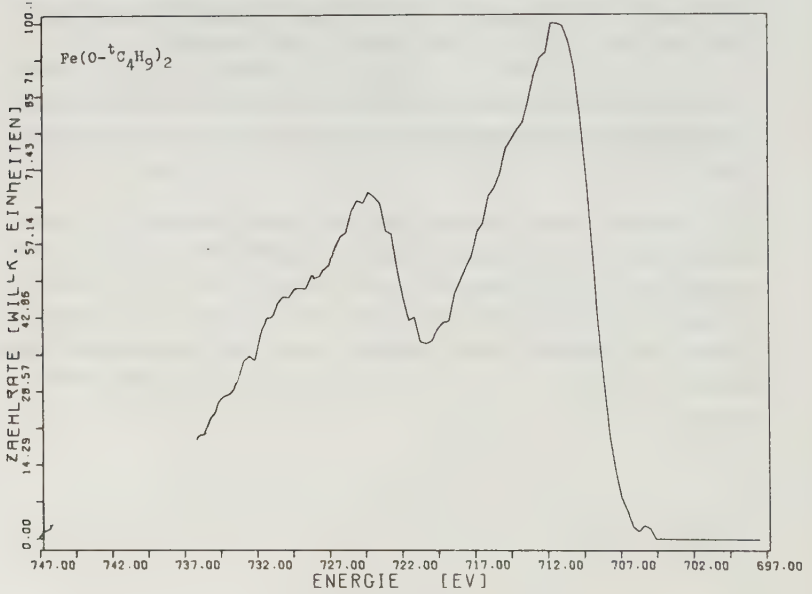
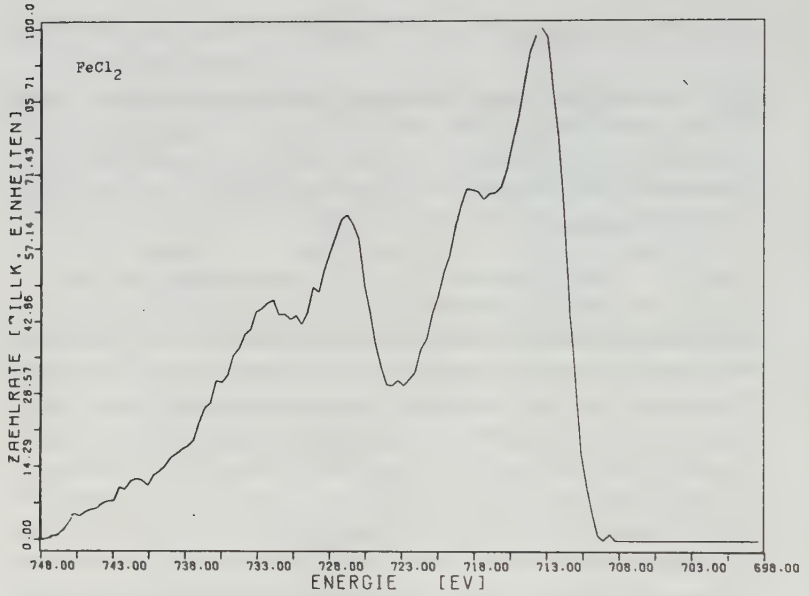
- [135] V. N. VOROB'EV, R. N. KHASANOV, E. S. SVENTSITKII,  
G. Sh. TALIPOV, Kinet. Katal. (Engl.) 18, 1084 (1977)
- [136] B. REBENSTORF, Acta Chem. Scand. A 31, 547 (1977)
- [137] B. REBENSTORF, R. LARSSON, Inorg. Nucl. Chem. Letters  
14, 381 (1978)
- [138] J. BLOMQUIST, S. CSILLAG, L. C. HOBERG, R. LARSSON,  
B. REBENSTORF, Acta Chem. Scand. A 33, 515 (1979)
- [139] B. REBENSTORF, R. LARSSON, Z. anorg. allgem. Chem.  
453, 127 (1979)
- [140] H. L. KRAUSS, D. NAUMANN, Z. anorg. allgem. Chem. 430,  
23 (1977)
- [141] D. NAUMANN, Dissertation, Freie Universität Berlin (1979)
- [142] B. REBENSTORF, Dissertation, Freie Universität Berlin  
(1975)
- [143] B. HORVATH, J. GEYER, H. L. KRAUSS, Z. anorg. allg.  
Chem. 426, 141 (1976)
- [144] B. HORVATH, B. MÖSELER, E. G. HORVATH, H. L. KRAUSS,  
Z. anorg. allg. Chem. 418, 1 (1975)
- [145] B. REBENSTORF, Acta Chem. Scand. A 31, 208 (1977)
- [146] B. REBENSTORF, Acta Chem. Scand. A 32, 195 (1978)
- [147] C. A. PARKER, Trans. Faraday Soc. 50, 1213 (1954)
- [148] C. A. PARKER, C. C. HOTCHORD, J. Phys. Chem. 63,  
22 (1959)
- [149] W. W. WENDLANDT, E. L. SIMMONS, J. inorg. nucl.  
Chem. 28, 2420 (1966)
- [150] H. E. SPENCER, J. Phys. Chem. 73, 2316 (1969)
- [151] G. HIERL, H. L. KRAUSS, Z. anorg. allg. Chem. 401,  
263 (1973)
- [152] H. L. KRAUSS, B. REBENSTORF, Z. anorg. allg. Chem. 402,  
113 (1973)

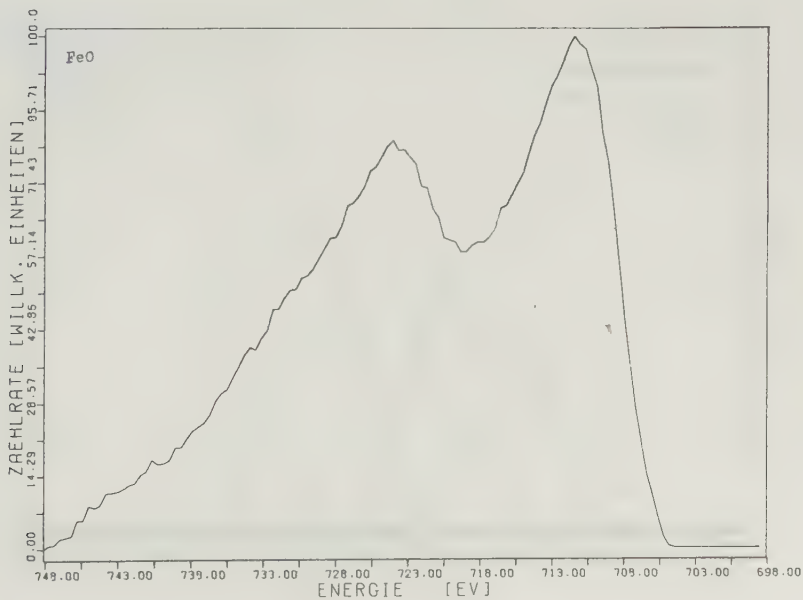
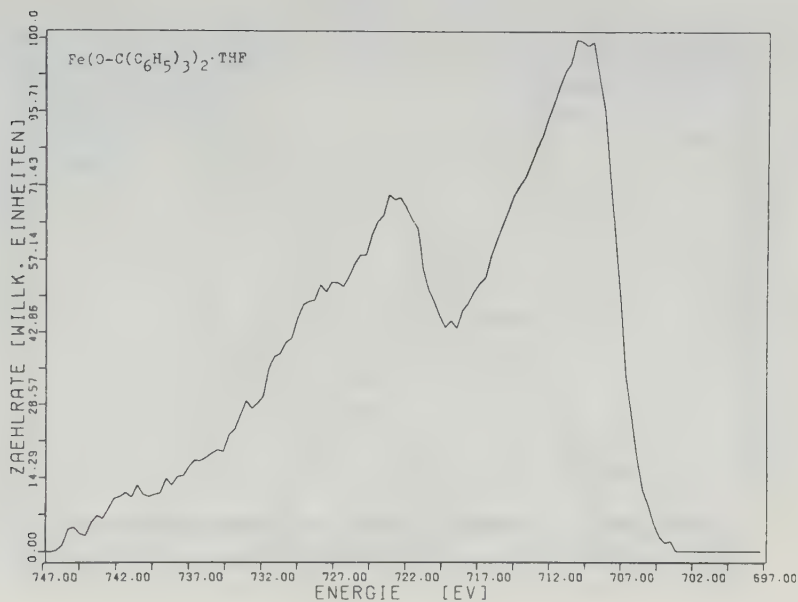
- [153] M. HORNSCHIEDT, Dissertation, Freie Universität Berlin (1979)
- [154] H. L. KRAUSS, B. WEISSER, Z. anorg. allgem. Chem. 412, 82 (1975)
- [155] D. G. H. BALLARD, Adv. Catal. 23, 267 (1973)
- [156] F. J. KAROL, in: "Encyclopedia of Polymer Science, a. Technology", Suppl Vol. 1, 120, Interscience, New York (1976)
- [157] Yu. I. YERMAKOV, Catal. Rev. - Sci. Eng. 13, 77 (1976)
- [158] V. A. ZAKHAROV, Yu. I. YERMAKOV, Catal. Rev.-Sci. Eng. 19, 67 (1979)
- [159] J. P. CANDLIN, H. THOMAS, Adv. Chem. Rev. 132 (1974)
- [160] A. Ya. YUFFA, G. U. LISICHKIV, Russ. Chem. Rev. 47, 751 (1978)
- [161] H. STACH, Dissertation, Technische Universität München (1968)
- [162] B. HORVATH, R. MÖSELER, H. L. KRAUSS, E. G. HORVATH D.O.S. P 25535675 (1976)
- [163] P. BLÜMEL, private Mitteilung
- [164] G. M. BLIZNAKOV, I. V. BAKAROJEN, E. M. GOCHEVA J. Catal. 18, 260 (1970)

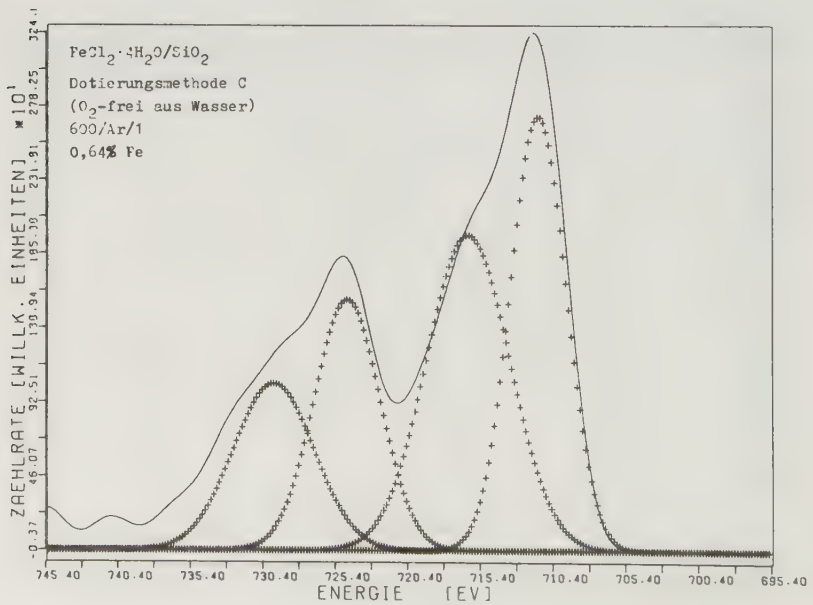
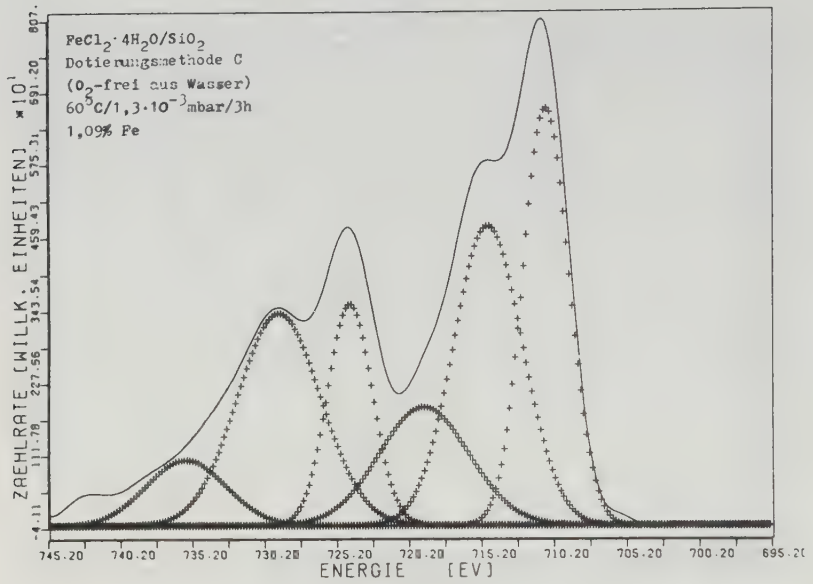
Wie in der Fußnote zu Kapitel 3.4 bereits angedeutet (und an mehreren Stellen der Arbeit nochmals erwähnt), hat die Arbeitsgruppe HORVATH z. Zt. keinen Zugang zu einem Photoelektronenspektrometer zur Durchführung der erforderlichen ESCA-Messungen.

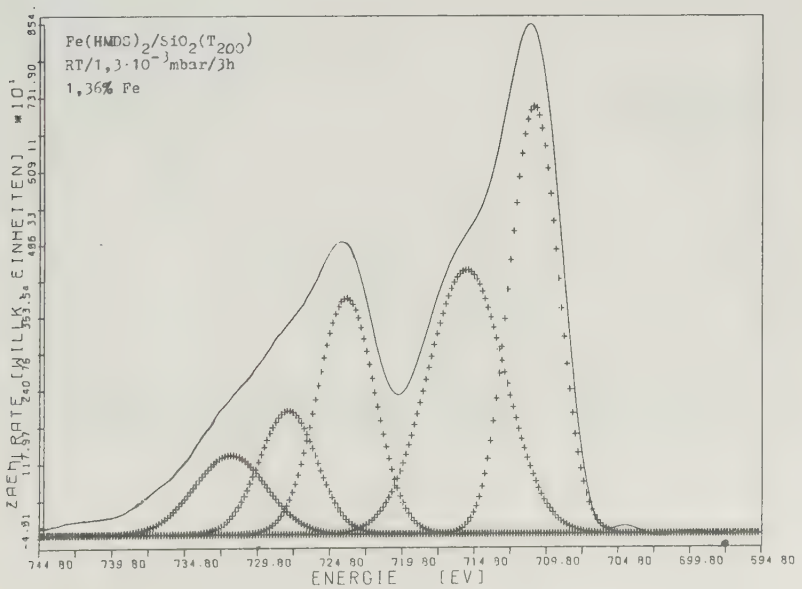
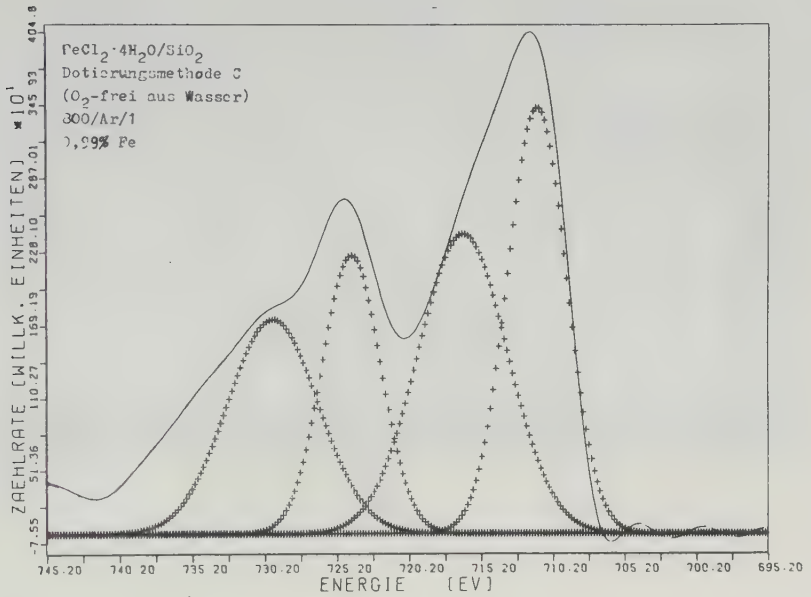
Durch J. GEYER-LIPPMANN ist es jedoch gelungen, einige Messungen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, neben der dort weiterlaufenden Arbeit durchführen zu lassen. Dieses Verfahren und die teilweise sehr langen Meßzeiten für Oberflächenverbindungen brachten es mit sich, daß nicht alle notwendigen Messungen durchgeführt werden konnten und daß von den vermessenen Werten nur teilweise ausgedruckte Spektren existieren. Durch interne Umstellungen im Max-Planck-Institut (Computersystem) ist es auf absehbare Zeit nicht möglich, die gespeicherten Spektren ausdrucken zu lassen. Da durch diese nur lückenhafte Dokumentation ein geschlossenes Bild der ESCA-Spektren nicht darstellbar war, wurde in der Arbeit - mit Ausnahme eines Beispiels, Abbildung 1 - auf die Angabe von experimentellen ESCA-Spektren ganz verzichtet und nur die durch die Computerauswertung der Messungen ermittelten BE-Werte verwendet.

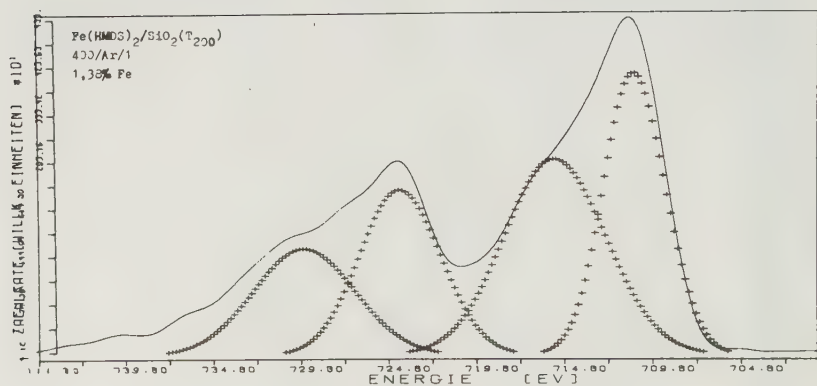
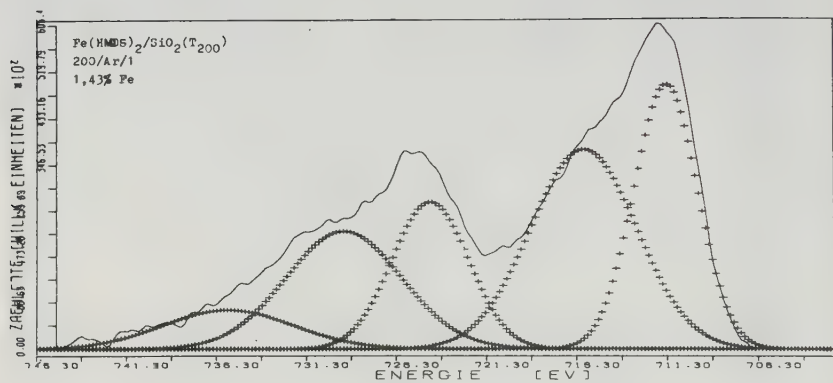
Um trotzdem einen Eindruck von den ESCA-Spektren zu geben, werden die zur Verfügung stehenden Spektren in diesem Anhang gezeigt. Die Spektren sind unbearbeitet, d.h. Zählratenskala und Energieskala können von Spektrum zu Spektrum einen unterschiedlichen Maßstab haben. Die Probenbezeichnung entspricht der in der Arbeit durchgängig benutzten Nomenklatur.

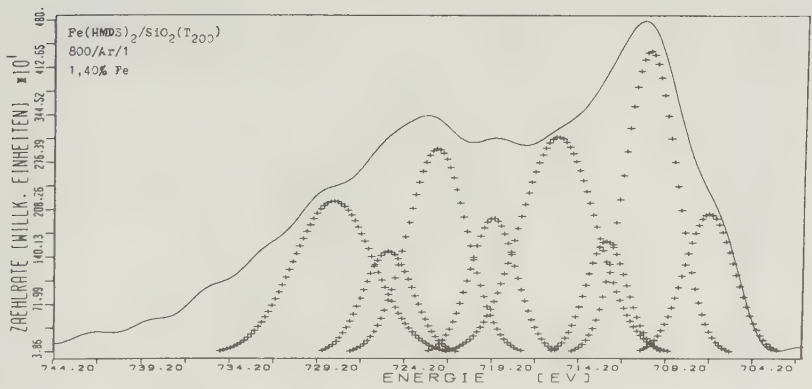
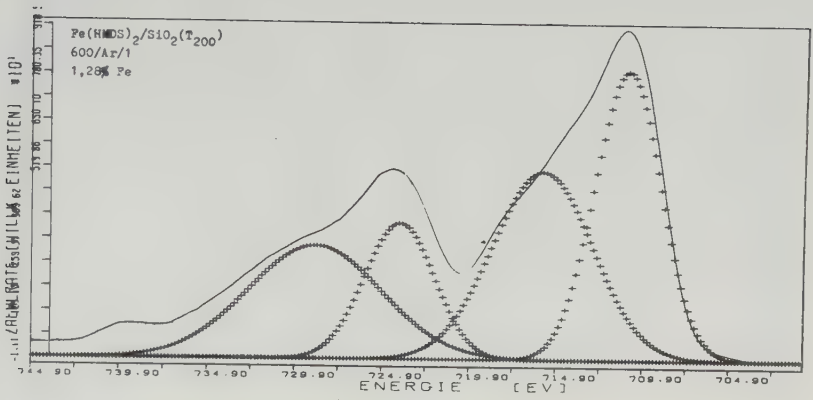


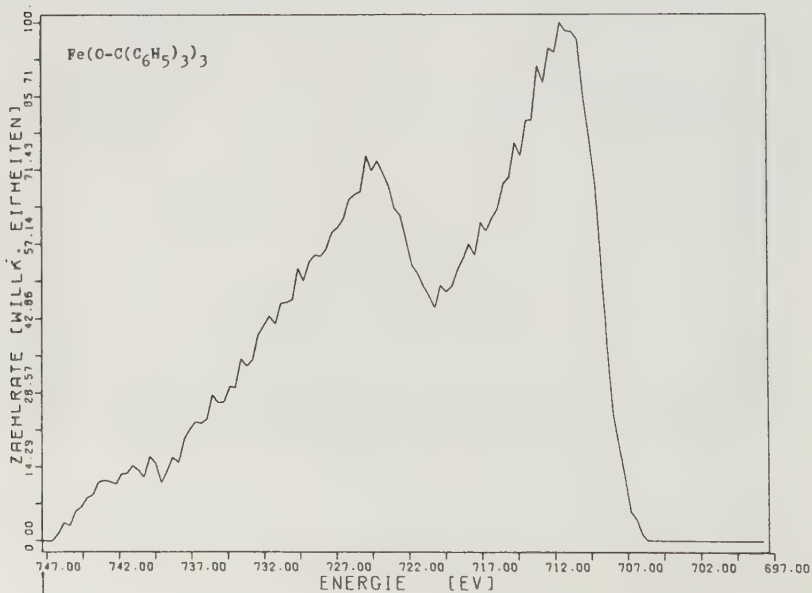
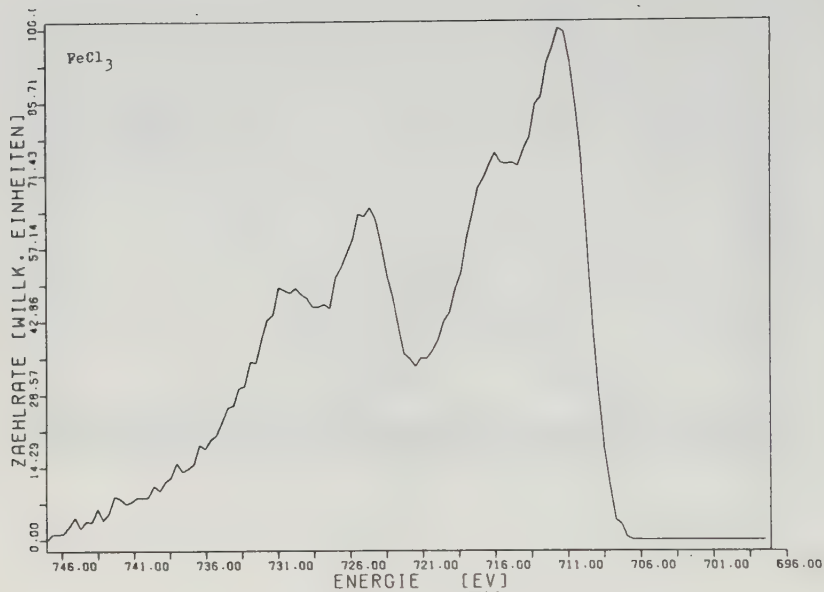


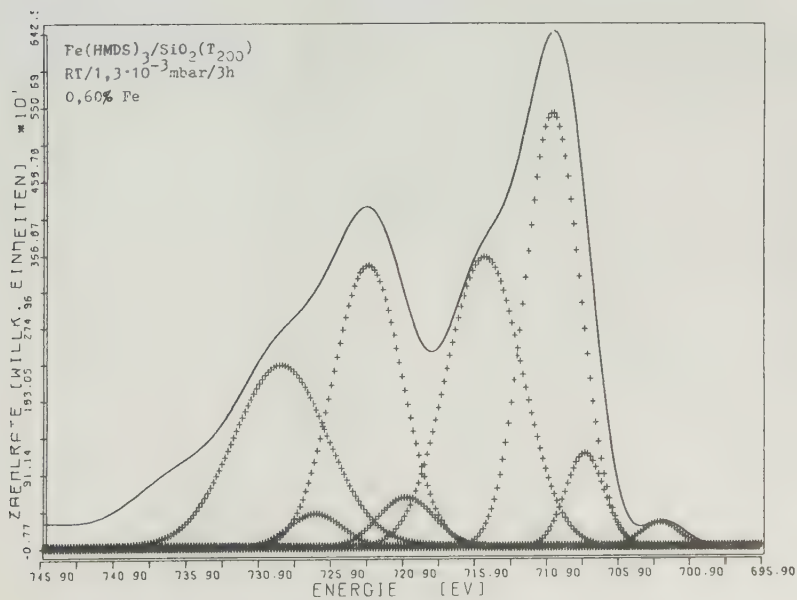
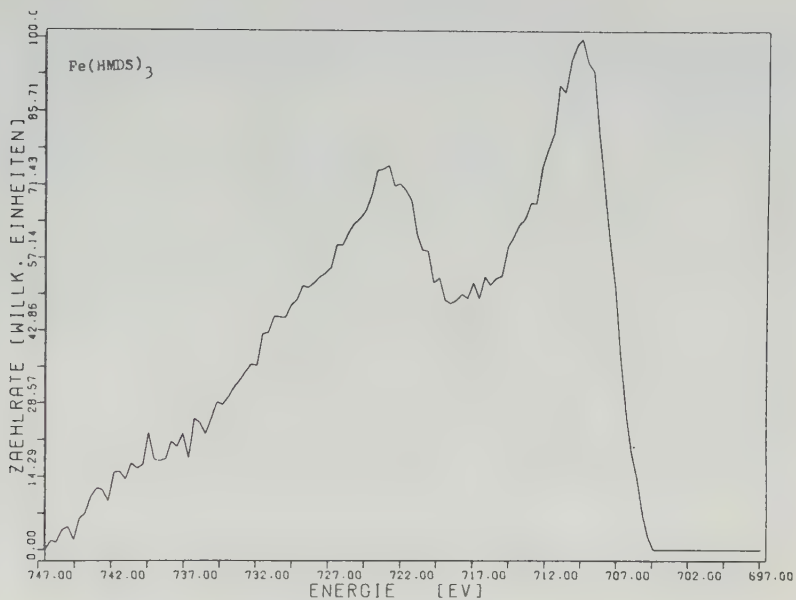


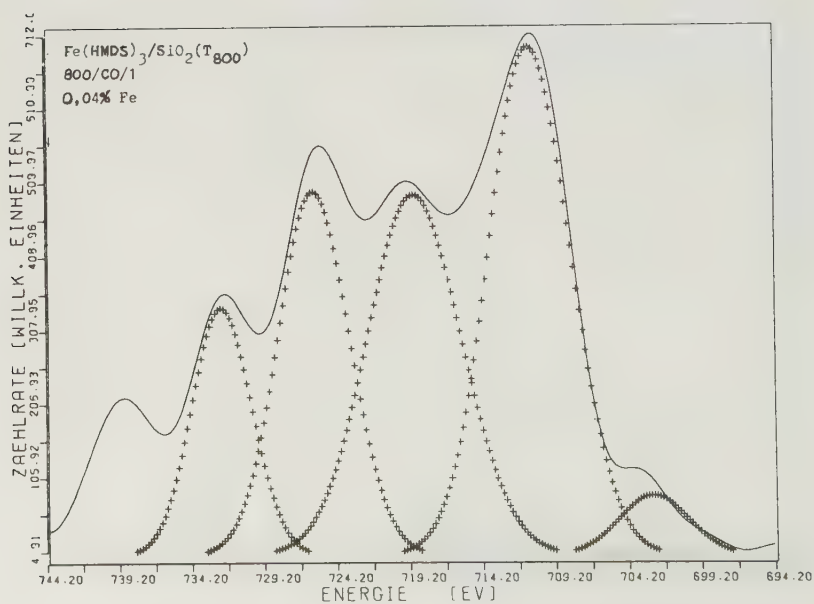
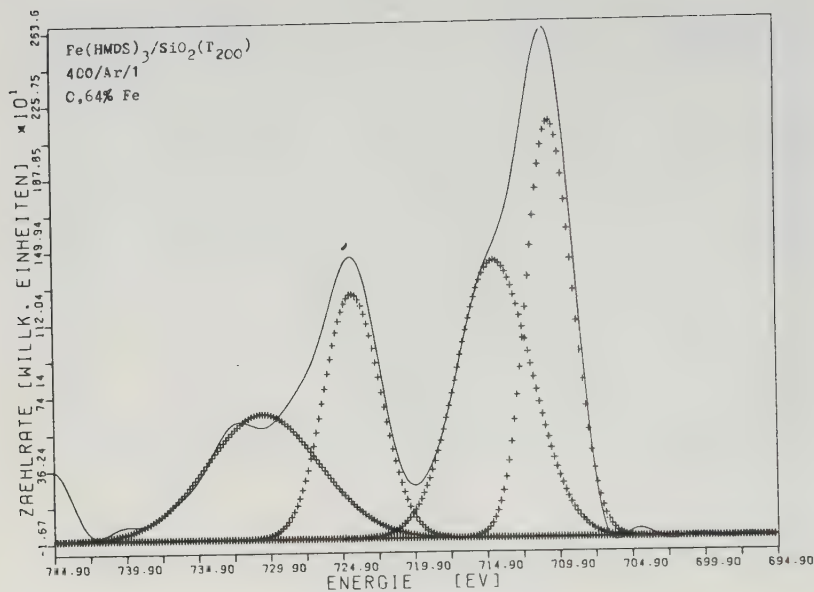












## Lebenslauf

persönliche Daten: Hans-Jürgen Nantke  
geboren am 11.6.1950 in Berlin,  
verheiratet, ein Kind

Ausbildung und  
Berufstätigkeit : 1957 bis 1963 17. Grundschule in  
Berlin-Kreuzberg.  
1963 bis 1967 Heinrich-Heine-Ober-  
schule (Realschule) in Berlin-Neukölln.  
1967 bis 1970 Ausbildung als Chemie-  
laborant bei der Schering AG, Berlin.  
Bis September 1970 Ausübung des Berufs  
bei der Schering AG.  
1970 bis 1972 Vorbereitung auf die ex-  
terne Reifeprüfung an einer Privat-  
schule in Berlin.  
1972 Reifeprüfung für Nichtschüler und  
Immatrikulation an der Freien Univer-  
sität Berlin.  
1973 bis 1978 Chemiestudium an der  
Freien Universität Berlin, Diplom-  
prüfung 1978.  
1979 Aufnahme der Arbeiten für die  
vorliegende Dissertation.  
1973 bis 1979 Unterrichtstätigkeit an  
einer Privatschule für Erwachsenen-  
bildung.  
Seit 1979 wissenschaftlicher Mitar-  
beiter am Institut für Anorganische  
und Analytische Chemie der Freien  
Universität Berlin.





